OM TRYCKETS INFLYTANDE PÅ DET ELEKTRISKA LEDNINGSMOTSTÅNDET HOS SELEN OCH SVAVELSILVER

AKADEMISK AVHANDLING

AV

FRITZ MONTÉN

UPPSALA 1909
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

OM

TRYCKETS INFLYTANDE PÅ DET ELEKTRISKA LEDNINGSMOTSTÅNDET HOS SELEN OCH SVAVELSILVER

AKADEMISK AVHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AV

FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA

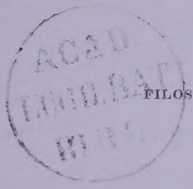
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION

FÖR VINNANDE AV FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

Å FYSISKA LÄROSALEN

ONSDAGEN DEN 28 APRIL 1909 KL. 10 F. M.



AV

FRITZ MONTÉN

FILOSOFIE LICENTIAT AV VÄSTGÖTA NATION

UPPSALA 1909

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING.

Sid.

Inledning 1
"Cellerna" och deras tillverkning 8
Tryckapparaten 12
Mätning av trycket 15
Mätning av cellernas elektriska ledningsmotstånd 21
Gången av en undersökningsserie 25
Korrektioner vid motståndsbestämning 28
Undersökningar över temperaturens inflytande på det elektriska ledningsmotståndet 32
Resultat av undersökningarna över tryckets inverkan på elektriska ledningsmotståndet 35

Inledning.

A. Selen.

Över selens egendomliga förhållanden i allmänhet, och dess elektriska ledningsmotstånd i synnerhet, har ett så stort antal undersökningar gjorts och en sådan mängd avhandlingar skrivits, att en fullständig redogörelse för dem alla av utrymmesskäl ej här kan lämnas. Detta är så mycket mindre behövligt, som flere författare redan skrivit dylika redogörelser. Särskilt må i detta avseende nämnas A. P. Saunders,[1] som i en avhandling om selens allotropiska modifikationer lämnar en ingående historik över de undersökningar, vilkas resultat offentliggjorts före år 1899, jämte en mycket fullständig litteraturförteckning. Vidare har Lavoro Amaduzzi[2] i en år 1904 utkommen bok på ett mycket allsidigt sätt belyst selens egenskaper och användning; hans litteraturförteckning är också mycket fullständig. Slutligen lämnar Robert Marc[3] i inledningen till sin år 1907 utgivna bok om selens egenskaper en kortfattad historik över hithörande undersökningar. Detta arbete innehåller även en litteraturförteckning.

Jag skall i största korthet omnämna blott det väsentligaste av vad man har sig bekant om selens egenskaper i fysiskt avseende, särskilt med hänsyn till dess elektriska ledningsförmåga.

Selen förekommer i väsentligen tre olika modifikationsformer, nämligen: amorf, röd kristallinisk och grå kristallinisk eller metallisk.

[1] A. P. Saunders, The allotropic forms of selenium, The journal of phys. chem. 4, sid. 423—513, 1900.

[2] Lavoro Amaduzzi, Il Selenio, Bologna, Ditta Nicola Zanichelli, 1904.

[3] Robert Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens, Hamburg u. Leipzig, Leopold Voss, 1907.

RAMMELSBERG[1] anger en fjärde modifikation, vilken han beskriver såsom bladig och till färgen nästan svart.

Det är den grå kristalliniska modifikationen, som, om den framställts och behandlats på lämpligt sätt, visar sig äga en elektrisk ledningsförmåga, som är känslig för ändringar i belysning, temp. etc., och det är denna modifikation, som varit föremål för så många vetenskapliga undersökningar och som även tagits i bruk för en hel del tekniska ändamål: telefonering utan tråd, telefotografering, automatiska tändnings- och släckningsanordningar vid fyrar o. s. v.

Det framställningssätt, som i allmänhet rekommenderas såsom det bästa, är att hålla den amorfa selenen vid en temp. mellan 200 och 210° C. under tillräckligt lång tid, t. ex. 10 timmar, och sedan låta den långsamt avsvalna. De flesta experimentatorer hava före denna värmebehandling smält fast den amorfa selenen mellan metalltrådar, vilka skulle tjäna som tilledningstrådar eller elektroder vid undersökningen. Utgångsmaterialet har i allmänhet icke varit kemiskt rent, och värmebehandlingen har ofta ägt rum i luftbad. Selenmassan i en på detta sätt tillverkad »cell» kommer att, utom de från början förefintliga kemiska föroreningarna, även innehålla selenider, bildade genom förening med metallen i trådarna, och selendioxid, uppkommen genom förening med luftens syre.

P. v. SCHROTT,[2] som använt kemiskt rena selenpreparat, har undersökt, förutom den nu nämnda genom värmebehandling erhållna modifikationen, en ur kaliumselenid på kemisk väg framställd liknande, vidare en röd ur kolsvavlelösning utkristalliserad och slutligen en modifikation, som erhållits genom att låta röd amorf selen stå en längre tid i chinolin. Den senare visar såväl elektrisk ledningsförmåga som ljuskänslighet utan värmebehandling. Schrott anser ljuskänsligheten bero på jonisering.

Marc har gjort undersökningar med kemiskt rena preparat och med elektroder av kol. Han har även bestämt det inflytande, som olika inblandningar utöva på det elektriska ledningsmotståndet

[1] RAMMELSBERG, Ueber die Krystallform und die Modifikationen des Selens, Pogg. Ann. 152, sid. 151, 1874.

[2] P. v. SCHROTT, Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einflusse von Wärme und Licht, Phys. ZS. 8, sid. 42, 1907.

och dess känslighet, och, som det tyckes, slutgiltigt bevisat det redan förut av flere forskare uppställda antagandet, att den ljuskänsliga modifikationen består av (minst) två olika former, som av Marc betecknas med Se_A och Se_B. Den förra är i rent tillstånd oledare, men, blandad med en än så ringa mängd selendioxid, ledare; den senare är ledare, och temperaturkoefficienten för dess elektriska ledningsförmåga är negativ. Variationerna i preparatets ledningsförmåga vid ändringar i temperatur eller belysning bero dels på den nämnda temperaturkoefficienten, dels på den ena formens övergång i den andra, en övergång, som äger rum, till dess ett visst mot den rådande temperaturen eller belysningsgraden svarande jämviktsförhållande inträtt mellan Se_A och Se_B. Denna jämvikt uppnås icke ögonblickligen, utan först efter en, åtminstone då det gäller en temperaturändring, rätt lång tid.

Om variationerna i ledningsmotståndet bero på förskjutningar i jämviktsförhållandet mellan tvenne modifikationsformer, så ligger den förmodan icke avsides, att dessa modifikationsformer kunna vara av olika spec. vikt, och att en förskjutning av jämviktsförhållandet till förmån för den spec. tyngre formen, och därmed också en ändring i ledningsmotståndet, skulle kunna åstadkommas genom tryck.

Saunders har genom dilatometriska experiment sökt påvisa tillvaron i den grå kristalliniska modifikationen av tvenne modifikationsformer med olika spec. vikt. Resultatet blev emellertid negativt, varav han drog den slutsats, att endast *en* grå kristallinisk modifikation fanns. Marc framhåller emellertid, att de bägge modifikationsformerna kunna hava så nära lika specifika vikter, att skillnaden ej kan med denna metod påvisas.

Den enda undersökning av tryckets inverkan på elektriska ledningsmotståndet, som mig veterligt gjorts, har utförts av Brown & Stebbins. I en mycket kortfattad notis av den förre[1] i Phys. Rev. år 1905 lämnas sifferresultat av en undersökning, som omfattar tryck upp till 496 kg. pr kvcm.; siffrorna gå dock ej högre

[1] Fay Cluff Brown, Effect of Pressure on the Electrical Resistance of Selenium Cells, [Abstract of a paper, presented at the meeting of the Physical Society, held on Febr. 25. 1905], Phys. Rev. 20, sid. 185, 1905.

än till 218 kg. pr kvcm. Denna uppsats hade ej kommit till min kännedom, då jag 1906 började mina undersökningar, som gå upp till 3000 atm. Sedermera har emellertid år 1908 en utförlig redogörelse[1] av de nämnda forskarnes ganska omfattande undersökningar lämnats. Till denna skall jag i det följande återkomma.

Som ett supplement till de förut nämnda litteraturförteckningarna må ytterligare följande författare nämnas:

Sicks, Maandbl. vor Naturwetensch. 10, sid. 110—111, 1881.

Masini, Nuov. Cim. (5), 1, sid. 358—359, 1901.

Ries, Das elektr. Verhalten des krystallin. Selens gegen Wärme u. Licht, Diss. Erlangen, 1902.

Ries, Phys. Z S. 9, sid. 228—233 och 569—582, 1908.

Davis, Nature 70, sid. 506, 1904.

Hammer & Hess, Il Radio ed il Selenio, Proprietá ed Applicazioni, Torino, Rosenberg & Sellier, 1904.

Taudin Chabot, Phys. Z S. 5, sid. 103—104 och 517, 1904 samt 6, sid. 37—38 och 619—620, 1905.

Berndt, Phys. Z S. 5, sid. 289—290, 1904.

Berndt, Das Weltall 6, sid. 210—215 och 226—229, 1906.

Berthier, Élair. électr. 38, sid. 441—448, 1904.

Hesehus, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 35, Phys. T. sid. 661—663, 1903.

Coste, C. R. 141, sid. 715, 1905 samt 143, sid. 822—823, 1906.

Carpini, Rend. R. Acc. dei Linc. (5), 14, sid. 667—673, 1905.

Guilleminot, Arch. d'Él. Medicale, 13, sid. 243—244, 1905.

Giltay, Elektrot. Z S. 26, sid. 313, 1905.

Aichi & Tanakadate, Tokyo K. 2, sid. 217—221, ref. i Beibl. 29, sid. 997, 1905.

Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band I, Teil 2, sid. 96—108, 1906.

Chlodni, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38, Phys. T. sid. 129—147, 1906.

Oechsner de Coninck, C. R. 143, sid. 682, 1906.

[1] F. C. Brown and Joel Stebbins, Some Studies on the Change of Electrical Resistance of Selenium Cells, Phys. Rev. 26, sid. 273—298, 1908.

Oechsner de Coninck & Raynaud, Bull de Belg. 1907, sid. 365 samt 1908, sid. 57.

Pochettino & Trabacchi, Rend. R. Acc. dei Linc. 15, sid. 27—35, 1906 samt Nuov. Cim. (5), 13, sid. 286—314, 1907.

Reinganum, Phys. Z S. 7, sid. 786—787, 1906 samt 8, sid. 293—296, 1907.

Merritt, Phys. Rev. 25, sid. 502—505, 1907.

Threlfall, Roy. Soc. London, Febr. 14, 1907.

Vorwiller & Mason, Proc. Roy. Soc. (A), 79, sid. 175—181, 1907.

Athanasiadis, Ann. d. Phys. 25, sid. 92—98 samt 27, sid. 890—896, 1908.

Richards, Z S. f. phys. Chem. 61, sid. 77—113, 1908.

Gripenberg, Phys. Z S. 9, sid. 519, 1908.

B. Svavelsilver.

Att svavelsilver fortleder den elektriska strömmen, och att dess ledningsmotstånd är synnerligen känsligt för temperaturvariationer, upptäcktes redan av Faraday,[1] som häröver gjorde en del kvalitativa försök.

Hittorff[2] gjorde en kvantitativ bestämning av ledningsmotståndets variation med temperaturen mellan 84 och 195° C.

Bidwell[3] omnämner 1885 såsom stöd för den av honom förfäktade teorien för selencellernas ljuskänslighet, nämligen, att denna skulle helt och hållet bero på närvaron av selenider, att det lyckats honom att av svavel framställa ljuskänsliga celler genom tillsats av svavelsilver. Han undersökte även temperaturens inflytande på ledningsförmågan, ehuru med olika resultat för olika celler.

Bestämningar över såväl ljusets som temperaturens inflytande på svavelsilvrets elektriska ledningsmotstånd hava sedermera ut-

[1] Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektricität, Pogg. Ann. 31, sid. 241—243 samt 32, sid. 448, 1834.

[2] Hittorff, Über das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und Halbschwefelkupfers, Pogg. Ann. 84, sid. 1—28, 1851.

[3] Bidwell, On the sensitiveness of Selenium to Light, and the Development of a similar Property in Sulphur, Phil. Mag. (5) 20, sid 178—191, 1885.

förts av Charitonowsky[1] och Forsström[2] samt över temperaturens inflytande av Streintz,[3] Mönch[4] och Bädeker.[5]

Faraday, Hittorff och Bidwell hava framställt sina preparat genom hopsmältning av silver och svavel; Forsström och Bädeker genom att låta svavelångor inverka på tunna silverskikt, som anbragts på glasskivor. Streintz och Mönch hava för sina undersökningar använt pulveriserad silverglans, som pressats ihop till cylinderformiga stift; Mönch dessutom även med konst framställt svavelsilver.

De flesta av dessa författare anse, att svavelsilvret leder den elektriska strömmen, åtminstone delvis, elektrolytiskt, och att strömmens passage åtföljes av kemisk sönderdelning. Hittorff säger dock, att ledningen nästan helt och hållet sker metalliskt, och Streintz bestrider fullständigt, att svavelsilvret skulle vara en elektrolyt, och att det i minsta mån sönderdelas av strömmen.

Någon undersökning av tryckets inverkan på svavelsilvrets ledningsmotstånd har, så vitt jag kunnat finna, icke förut publicerats.

Som av det följande kommer att framgå, utövar trycket ett mycket väsentligt inflytande på ledningsmotståndet hos såväl selen som svavelsilver.

Jag har även, ehuru mera i förbigående, undersökt temperaturens inverkan.

Ett kortfattat meddelande[6] av mina undersökningars resultat har 1908 influtit i Kgl. Vet.-akademiens arkiv.

---

[1] Charitonowsky, Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf Elektricitätsleitungsfähigkeit von Schwefel und Schwefelsilber. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (2) 18, sid. 53, 1886.

[2] Forsström, Om temperaturens och ljusets inverkan på svavelsilvrets elektriska ledningsförmåga, Akademisk avhandling, Uppsala, 1900.

[3] Streintz, Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Metalloxyde und Sulfide, Wien. Anz. 1901, sid. 171—177, samt Das Leitvermögen von Bleiglanz und Silberglanz, Phys. ZS. 4, sid. 106—108, 1902.

[4] Mönch, Über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und Schwarzem Quecksilbersulfid, Diss. Göttingen 1905, S.-A. a. d. N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 20, Ref. i Beibl. 29, sid. 1124, 1905.

[5] Bädeker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. Diss. Jena 1907, Ann. d. Phys. (4) 22, sid. 749—766, 1907.

[6] Fr. Montén, Über den Einfluss des Druckes auf den elektrischen Leitungswiderstand des Selens und Schwefelsilbers, Arkiv för Matem., Astron. och Fysik, Band 4, N:o 31.

Undersökningarna hava utförts på Uppsala Universitets Fysiska Institution under höstterminen 1906 och vårterminen 1907.

Till Institutionens Prefekt, Herr Professor K. Ångström ber jag att få uttala ett varmt och vördsamt tack såväl för uppslaget till det hela som för det värdefulla bistånd i råd och dåd, han under arbetets gång lämnat, samt den beredvillighet, med vilken han ställt nödiga instrument och apparater till mitt förfogande.

Till Herr Professor G. Granqvist riktar jag ett varmt och uppriktigt tack för det välvilliga intresse, med vilket han följt mitt arbete, och för de goda råd jag av honom fått mottaga.

Herr Kandidat Erik Virgin bringar jag mitt hjärtliga tack för den älskvärda hjälpsamhet han visat mig med avseende på de kemiska spörsmål, som beröra mina undersökningar.

»Cellerna» och deras tillverkning.

A. Selen.

För undersökning av tryckets inverkan på det elektriska ledningsmotståndet hos selen måste de preparat, som skulle användas, hava en form och storlek, som möjliggjorde deras placering i den tryckapparat, som stod till mitt förfogande och som längre fram skall beskrivas. Preparaten tillverkades på följande sätt: Tvenne platinatrådar av 0,3 mm. diameter och 19 mm. längd fästades parallellt med och på omkring 0,5 mm. avstånd från varandra medelst tvenne påsmälta glaspärlor, av vilka den ena placerades vid ändan av trådarna, den andra på omkring 10 mm. avstånd från den förra. Mellan och omkring de mellan glaspärlorna belägna delarna av platinatrådarna smältes selen, som sålunda mellan glaspärlorna bildade en cylinder, i vilken platinatrådarna voro inbäddade. Den kvantitet selen, som åtgått till varje cell, har varit omkring 0,05 à 0,1 gr. Fig. 1 visar en selencell i genomskärning.

De fria ändarna av platinatrådarna kunna lödas fast vid ledningstrådar och motståndet i selenmassan mellan dem sålunda mätas. Den selen, som använts, har varit »Selenium pur. in bacill» från H. Trommsdorff, Chemische Fabrik, Erfurt.

Sedan cellerna på ovan beskrivet sätt tillverkats, hava de placerats i ett luftbad, vars temperatur hållits vid 200—210° C. under 10 timmar, varefter det fått långsamt avsvalna. Cellerna hava på detta sätt överförts i den s. k. ljuskänsliga modifikationen, men det bör påpekas, att selenmassan genom den nämnda behandlingen kommit att innehålla selenider, åtminstone platinaselenid, och selendioxid, liksom fallet i allmänhet varit med de celler, som varit före-

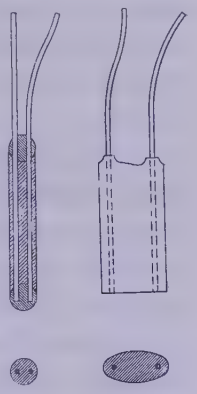
mål för tidigare undersökningar med avseende på temperatur- och ljusinverkan.

Mina celler hava i allmänhet haft ett motstånd vid rumstemperatur och 1 atm. tryck av 1 till 3 à 4 millioner ohm.

B. Svavelsilver.

För framställning av svavelsilverpreparat har jag försökt med tvenne olika metoder. Den första består i att låta heta svavelångor inverka på metalliskt silver och har, som förut nämnts, tillämpats av Forsström för hans undersökningar över temperaturens och ljusets inverkan på elektriska ledningsförmågan. Den kemiska analysen av de av honom framställda preparaten visar emellertid 71,4 procent silver, under det att svavelsilver, Ag_2S, bör innehålla 87,1 procent. Bristen, utgörande 15,7 procent, får väl antagas ersatt med svavel, av vilket ämne preparatet således kommer att innehålla 28,6 procent i stället för 12,9. Svavelmängden är således mer än dubbelt för stor. Vid mina försök att med denna metod tillverka celler har jag dels lött, dels svetsat fast tunna silverblad mellan parallella platinatrådar, vilka medelst glaspärlor på samma sätt som vid selencellerna hållits i konstant läge i förhållande till varandra. Sedan har jag placerat det hela hängande ett stycke över bottnen till en skål, i vilken svavel upphettats. De på detta sätt erhållna cellerna hava emellertid utom disproportionen mellan silver- och svavelmängderna, vilken resulterat i ett oerhört stort ledningsmotstånd (en dylik cell med 3 mm. avstånd mellan platinatrådarna och 5 mm. längd på svavelsilvret hade ett motstånd av omkring 7 millioner ohm), även den olägenheten att vara alltför bräckliga för att kunna med fördel hanteras. Jag övergav därför snart denna metod och övergick till den andra: framställning av svavelsilver på våta vägen.

Fig. 1. Fig. 2.



Selencell 2 : 1 Ag_2S-cell 2 : 1

Som utgångsmaterial har jag använt silvernitrat dels från Hassel-

blad-Scholanders fotografiska magasin, dels från Beckers kemiska affär i Stockholm.

Silvernitratet löses i vatten; något salpetersyra tillsättes. Svavelväte inledes, tills allt silver utfällts som svavelsilver. Den svarta fällningen frånfiltreras och tvättas med vatten. Därpå torkas den, först genom pressning mellan filtrerpapper, sedan fullständigt i torkskåp vid 115° C. Härvid förmärkes en tydlig, om än svag, lukt av svavelsyrlighet, vilket ger vid handen, att en del svavel oxideras och går bort, så att något silver blir fritt. Denna svavelförlust måste naturligtvis ersättas. Den efter torkningen erhållna produkten, som är svart och hård ungefär som skiffer, pulveriseras ytterst fint tillsammans med fällt svavel. Pulverblandningen inlägges i ett omkring 0,5 m. långt och 13 mm. vitt, hårdsmält glasrör, som i ena ändan är utdraget i en spets och i den andra förses med kork, genom vilken ett smalare glasrör är lufttätt instucket. Det senare står i förbindelse med en torkflaska och en Kipps kolsyreapparat. Glasröret med pulverblandningen kommer nu att passeras av en ström torr kolsyra. Sedan all luft utdrivits, upphettas glasröret, liggande i en ränna av järnbleck för att hindra böjning, under $1^1/_2$ à 2 timmar till rödglödning. Härvid förenar sig allt fritt silver med svavel till svavelsilver, och allt överskott av svavel går bort. Kolsyreströmmen får passera, ända tills massan fullständigt svalnat. Massan har under glödgningen sintrat samt blivit till färgen ljusgrå och på ytan vackert kristallinisk. Betraktad i mikroskop, liknar den i påfallande grad mineralet »silverhaltig blyglans». Den låter sig utan svårighet pulverisera till ett tämligen grovt pulver.

Nu gällde det att smälta detta omkring ett par platinatrådar. Smältningen måste försiggå utan lufttillträde för att hindra oxidation av svavel. Smältpunkten ligger så högt, att även det hårdsmältaste glas icke kan användas. Porslinsdeglar av den form, som här erfordrades, nämligen tillräckligt djupa och samtidigt med tämligen liten diameter, kunde jag ej få tag i. Jag tillverkade då av vanlig krita ett slags provrör av 7 à 8 cm. längd, en inre diameter av 7 mm. och en yttre diameter av 13 mm. För att hindra dem att spricka sönder vid upphettningen omgåvos de av en tätt slutande hylsa av platinableck.

Ner i kritröret stacks ett fint glasrör från en torkflaska och en Kipps kolsyreapparat, och sedan all luft utdrivits, fylldes kritdegeln till lämplig höjd med det pulveriserade svavelsilvret, som tillpackades med en glasstav. Två parallella platinatrådar på ett par mm. avstånd från varandra nedstuckos i massan. Deras övre delar voro omgivna av eldfasta, fina rör av det slag, som användas till förvärmningen i Nernst-lampor, och de höllos i konstant läge i förhållande till varandra därigenom, att de nämnda rören voro fastgjorda medelst platinatrådar vid en mellan dem placerad bit eldfast lera, som för ändamålet givits lämplig form. Under det en svag kolsyreström hela tiden hindrade lufttillträde, upphettades nu kritdegeln med två synnerligen starka, i kors ställda gasblästerlågor under cirka 5 minuter, varvid svavelsilvret smälte och bildade en homogen cylinder kring platinatrådarna. Vid upphettningen frigöres kritans kolsyra, vilket ytterligare bidrager att hindra lufttillträde. Kolsyreströmmen från Kipps apparat får passera, ända tills alltsammans svalnat. Kritdegeln tages nu sönder, platinatrådarna befrias från de skyddande rören, och av svavelsilverkroppen bortfilas ytlagren och de onödiga partierna, så att cellen erhåller en avplattad eller oval tvärsektion (fig. 2). Svavelsilvret är efter smältningen till färgen mörkt blågrått med någon svag skiftning i grönt, har metallisk glans, kan skäras med kniv ungefär som tenn; det låter sig dock icke böja. Vid brytning visar det en finkornig mörk brottyta.

De på detta sätt tillverkade cellerna hava ett motstånd, som vid vanligt tryck och rumstemperatur belöper sig till 1000 à 3000 ohm. Kemisk analys av preparatet, utförd av kand. Erik Virgin, gav följande resultat:

Utgångsmaterial $0{,}7369$ gr. Löst i konc. HNO_3 och fällt med HCl, gav det $0{,}8503$ gr. AgCl, vilket motsvarar $86{,}86$ procent Ag i provet, under det svavelsilver borde hålla $87{,}07$ procent Ag; således en brist av $0{,}21$ procent Ag. Som det emellertid är ytterst osannolikt att något svavel i överskott skulle kunna hava kvarstannat vid de starka upphettningarna, torde den erhållna ringa differensen få tillskrivas oundvikliga analysfel, och de framställda preparaten anses bestå av Ag_2S.

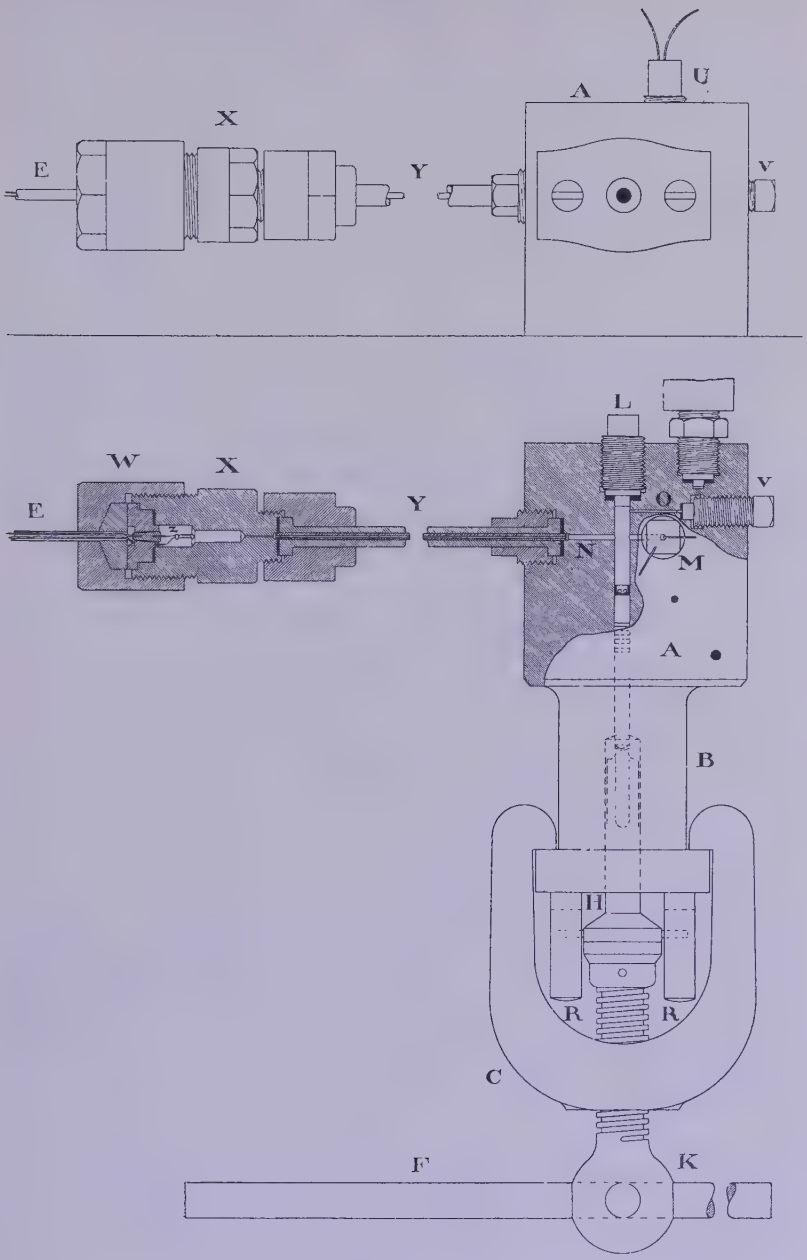
Tryckapparaten.

Tryckapparaten, konstruerad och förut använd av fil. d:r Erik Lisell[1] vid hans undersökningar över tryckets inverkan på det elektriska ledningsmotståndet i metalltrådar och beskriven i en akademisk avhandling över nämnda undersökning, framställes i fig. 3 i två projektioner.

Dess väsentligaste del utgöres av ett stålblock, bestående av en kubisk del *A* och en cylindrisk del *B*. Längs dess axel löper en cylindrisk kanal, vars inre del är av 8,5 mm. diameter och yttre del av 20 mm. diameter. I nämnda kanal införes ett kolvsystem, med vars tillhjälp kompressionen åstadkommes. Det består av tre delar: en kolv *H*, som rör sig i kanalens yttre del och har samma diameter som denna, och två i kanalens inre del noggrant inslipade stålcylindrar, av vilka den ena i ytterändan är koniskt tillspetsad och passar in i en motsvarande fördjupning i *H*. Den har en längd av ungefär 5,5 cm., den andra av 1,6 cm. Mellan dessa cylindrar äro införda en serie läderskivor, och på inre ändan av den inre cylindern är medelst en skruv fäst en skålformig läderpackning. Med tillhjälp av en grov plattgängad skruv *K* med 6 mm. stigning, vilken löper genom bygeln *C*, kan kolvsystemet drivas in i apparaten och trycket sålunda höjas. För att kolven *H* ej därvid skall deltaga i rotationen, är den försedd med tvenne stift, vilka löpa i var sin ränna på ståndarna *R*, som äro fästade vid apparatens utsida. Från den centrala kanalen, som på andra sidan tillslutes av en gängad propp *L*, utgrena sig tre andra kanaler *M* och *N* av 3 mm. diameter samt *O* något finare. Kanalen *O* kan vid sin andra mynning efter behag öppnas eller tillslutas medelst skruvventilen *V*. När *V* öppnas, sättes *O* i förbindelse med Cailletets pump. Kanalen *M* leder till en vertikal kanal, där en spole av manganintråd för tryckmätning enligt Lisells metod kan placeras och vilken kanal tillslutes av den gängade proppen *U*. Den motståndscell, som skall undersökas,

[1] Erik Lisell, Om tryckets inflytande på det elektriska ledningsmotståndet hos metaller samt En ny metod att mäta höga tryck, Upsala universitets årsskrift 1903, Matematik och Naturvetenskap, 1.

Fig. 3.



Tryckapparaten. 1 : 4,3

inneslutes i det cylindriska rummet Z i ett särskilt stålblock X, vilket medelst en rörledning Y står i förbindelse med kanalen N. Rummet Z, vars längd är 5,5 cm. och diameter i yttre delen 13, i inre delen 7 mm., tillslutes av en av två plattor bestående botten, vilken medelst muttern W hålles i sitt läge. I såväl denna botten som den förut omtalade proppen U äro i och för respektive trådars isolerade förbindelse utåt följande, ursprungligen av Amagat angivna, anordningar vidtagna: I proppen är en finare kanal av konisk form anbragt med den vidare ändan vänd inåt. Uti denna är en kon av stål noggrant inslipad och medelst en tunn mantel av elfenben isolerad från proppen. På insidan äro ett par tämligen tjocka och några mm. långa koppartrådar fastlödda, den ena i konen, den andra i proppen, och vid dessa koppartrådar kunna respektive tryckmätningsspolens bägge ändar och undersökningscellens bägge fria platinatrådar fastlödas. På utsidan äro ett par längre, överspunna koppartrådar likaledes fastlödda, den ena vid konen, den andra vid proppen. Isolationen mellan trådarna är med denna anordning så gott som fullständig, i synnerhet då elfenbensmanteln blivit impregnerad med paraffinolja, vilken användes som tryckvätska, och någon läckning genom fogen mellan kon och propp äger icke rum.

Rörledningen Y består av två rör, ett yttre stålrör av 12 mm. yttre och 4 mm. inre diameter samt ett inre kopparrör av högst 1 mm. inre diameter, vilket noga passar in i det yttre stålröret; de båda rören äro vid ändarna sammanlödda.

Det mindre stålblocket kan under försöksserien placeras i en blecklåda och där omgivas med smältande snö för erhållande av konstant temperatur. Ledningstrådarna skyddas från beröring med snön av ett vid muttern W fastlött mässingsrör E, som får sticka ut ett stycke genom blecklådans vägg.

Det önskade trycket åstadkommes på följande sätt: Sedan ventilen V öppnats, inpressas medelst pumpen paraffinolja i apparaten, tills trycket stigit till ett par tre hundra atmosfärer. Därefter tillslutes ventilen, och de högre trycken åstadkommas medelst skruven K, som kringvrides med tillhjälp av en järnstång F. På detta sätt kan trycket bringas upp till 3000 atmosfärer och skulle nog utan

svårighet kunna bringas ännu högre, om rörledningen och det mindre stålblocket *X* jämte de hylsor, som förbinda dessas olika delar, vore med avseende på hållfasthet jämngoda med det större stålblocket och dess kolvsystem och skruvar.

För ernående av största möjliga läckfrihet har jag använt läderpackningar, som förut omsorgsfullt ingnidits med varm talg. Vid somliga fogar lyckades jag dock icke att med detta slags packningar fullständigt hindra all läckning vid de högsta trycken. Jag använde under de senare försöken, som omfatta svavelsilver, vid dessa fogar ett packningsmaterial, »jenking», som eljest brukar användas vid ångpannerör och som visade sig vara förträfligt. För övrigt är apparaten så konstruerad, att packningarna vid skruvars och muttrars åtdragande bliva utsatta för allsidigt tryck och fullständigt utfylla rummet mellan de båda sammanskruvade delarna, i vilkas ytor dessutom ringformiga fördjupningar förhöja anordningens verkan.

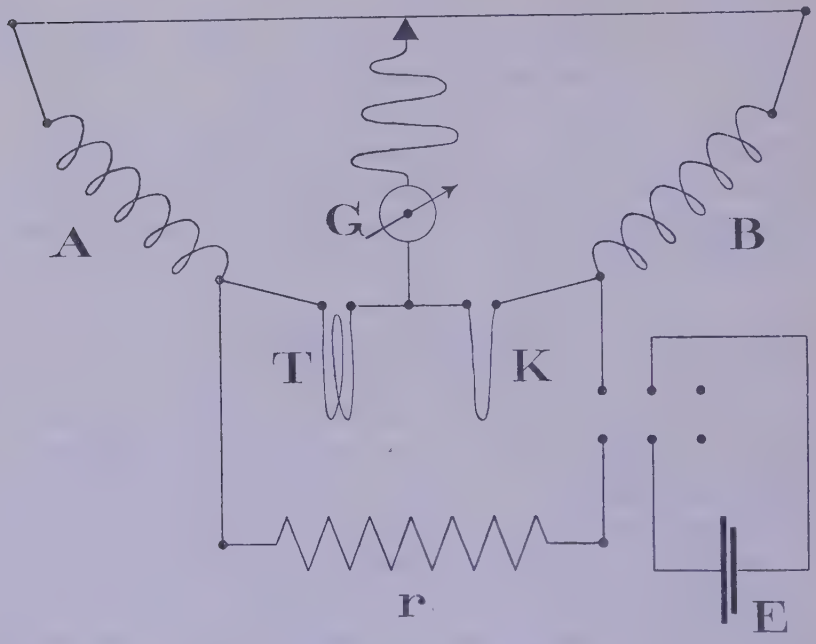
Mätning av trycket.

Trycket mättes enligt den av Lisell angivna metoden, vilken grundar sig därpå, att ändringen i elektriska ledningsmotståndet hos en manganintråd, som utsättes för tryck, är direkt proportionell mot tryckets storlek.

En spole av överspunnen manganintråd av något mer än 0,2 mm. diameter och omkring 70 cm. längd insättes i tryckapparaten, fastlödd på sätt förut beskrivits vid proppen *U*. Som dylik tryckmätningsspole har jag i början använt den samma, som Lisell haft som normalmått vid sina »Jämförande undersökningar över manganintrådar av olika slag», och vilken han i sin avhandling kallat II. c. Dess motstånd var 5,538 ohm och dess tryckkoefficient enligt Lisell $\lambda = 0{,}00000221$ med en osäkerhet av 1 procent. Emellertid har vid ett av mina försök den stålhylsa, som förenade det mindre stålblocket med röret, sprungit sönder, och vid den därvid inträffade explosionsartade utvidgningen och utströmningen av oljan har den nämnda tryckmätningsspolen slitits sönder. Jag har då av samma

utgångsmaterial, som LISELL haft, och med iakttagande av samma förfaringssätt, som han använt, tillverkat en ny tryckmätningsspole av samma dimensioner och samma motstånd som den förra. Jag har vidare antagit, att dess tryckkoefficient är den samma som för den första spolen, ett antagande, som ju visserligen måste i någon mån vara approximativt, men som dock med hänsyn till den uppgivna osäkerheten av 1 procent och i betraktande av lik-

Fig 4.



heten i utgångsmaterial och behandlingssätt torde kunna försvaras. Det bestyrkes dessutom av en undersökning av W. E. WILLIAMS[1] över inverkan av tryck på metallers ledningsmotstånd; för manganin har han funnit tryckkoefficienten 0,00000222. Om någon förutbehandling av materialet nämnes i hans uppsats intet.

Den nya tryckmätningsspolen har använts vid undersökning av svavelsilver, den gamla vid undersökning av selen.

[1] W. E. WILLIAMS. On the influence of stress on the electrical conductivity of metals. Phil. Mag. (6) 13, sid. 635—643 (1907).

Ett annat manganinmotstånd K placeras i en öppen urborrning i stålblocket, och slutligen kopplas båda dessa motstånd jämte tvenne andra, A och B, likaledes av manganin, på så sätt, att de alla fyra tillsammans med en spänd järntråd med glidkontakt och en Deprez-d'Arsonval-galvanometer G bilda en Wheatstones brygga (fig. 4). En accumulator E med lämpligt förkopplingsmotstånd r användes som strömkälla, och kontakten placeras så, att galvanometerutslaget = 0, då apparaten icke är utsatt för övertryck. Kontakten får sedan bibehålla detta läge oförändrat under hela undersökningsserien. Då ett övertryck appliceras på spolen T, kommer dess motstånd att ökas något, och galvanometern gör ett utslag, som blir i det närmaste proportionellt mot motståndsökningen, vilken åter är proportionell mot trycket. Man har således i galvanometerutslaget ett relativt mått på trycket. För att få absolut mått, då spolens tryckkoefficient samt dess och övriga motstånd i bryggan äro bekanta, behöver man blott avläsa det utslag på galvanometern, som erhålles vid införande av en viss bekant motståndsökning i den gren av brygganordningen, där spolen sitter. Det har emellertid sina svårigheter att införa en motståndsökning av den ringa storlek, som här erfordras, nämligen omkring 0,03 ohm, men som samtidigt måste kunna noggrant uppmätas. Man kan därför gå en annan väg och i stället för att öka motståndet i grenen T minska det i grenen A genom att parallellt med detta motstånd inkoppla en motståndsétalon av betydande storlek. Den härav åstadkomna motståndsminskningen kan noggrant beräknas. Utslaget på galvanometern, som åstadkommes genom minskning av A, går tydligen åt samma håll som det, vilket erhålles genom ökning av T, och är i det närmaste proportionellt mot minskningen. Proportionalitetsfaktorn är dock icke i bägge fallen exakt densamma.

För härledande av de fullt exakta uttrycken för sambandet mellan utslagen och respektive motståndsändringar behöver man blott tillämpa Kirchhoffs lagar. Låt strömkällans elektromotoriska kraft vara = E, hela brygganordningens resulterande motstånd = R, motståndet i kretsen utom brygganordningen = r och den egentliga bryggans d. v. s. galvanometerns och dess tilledningars mot-

stånd $= G$. Man finner lätt, att, om motstånden från början äro så avpassade, att galvanometerutslaget $= 0$, kommer en ökning av motståndet T till $T + dT$ att orsaka en ström genom galvanometern av styrkan

$$x_1 = \frac{E}{r + R_1} \cdot \frac{B \cdot dT}{G(A + B + T + dT + K) + (A + T + dT)(B + K)}$$

$$R_1 = \frac{G(A+B)(T+dT+K) + A(T+dT)(B+K) + BK(A+T+dT)}{G(A+B+T+dT+K) + (A+T+dT)(B+K)}$$

En minskning av motståndet A till $A - dA$ åstadkommer en ström genom galvanometern av styrkan

$$x_2 = \frac{E}{r + R_2} \cdot \frac{K \cdot dA}{G(A - dA + B + T + K) + (A - dA + T)(B + K)}$$

$$R_2 = \frac{G(A-dA+B)(T+K) + (A-dA)T(B+K) + BK(A-dA+T)}{G(A-dA+B+T+K) + (A-dA+T)(B+K)}$$

Sätt för korthetens skull

$$N_1 = G(A + B + T + dT + K) + (A + T + dT)(B + K)$$
$$N_2 = G(A - dA + B + T + K) + (A - dA + T)(B + K)$$

Sättas de mot strömstyrkorna x_1 och x_2 svarande galvanometerutslagen α_1 och α_2 proportionella mot respektive strömstyrkor, fås

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{r + R_2}{r + R_1} \cdot \frac{B\,dT}{K\,dA}$$

Kallas det övertryck, som orsakat motståndsökningen dT, för P, uttryckt i atmosfärer, tryckkoefficienten för manganinspolens motstånd för λ och manganinspolens motstånd vid 1 atm. tryck för T_0, så fås

$$dT = T_0 \cdot \lambda \cdot P$$

och, om detta insättes i föregående ekv., slutligen

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{r + R_2}{r + R_1} \cdot \frac{B\,T_0\,\lambda\,P}{K\,dA}$$

varur uttrycket för P erhålles:

$$P = \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{r + R_1}{r + R_2} \cdot \frac{K}{B} \cdot \frac{dA}{T_0 \lambda} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

Faktorerna $\frac{N_1}{N_2}$ och $\frac{r + R_1}{r + R_2}$ skilja sig obetydligt från 1, och vid beräkning av P kan man först sätta dem = 1 och sedan till det så uträknade P-värdet anbringa en korrektion, vars storlek erhålles av en korrektionskurva, vars konstruktion strax skall beskrivas.

Motstånden i resp. grenar av brygganordningen, A, B, T och K, ävensom tryckmätningsspolens eget motstånd T_0, förkopplingsmotståndet r och motståndet A_0 i den del av A, som ligger mellan det stora shuntmotståndets inkopplingspunkter, hava bestämts medelst Wheatstones brygga och med en jämförelseétalon från Otto Wolff, Berlin, och hava följande siffror erhållits, gällande användningen av de bägge olika tryckmätningsspolarna:

första spolen		andra spolen	
A =	5,659 ohm	A =	5,629 ohm
A_0 =	5,536 »	A_0 =	5,536 »
B =	5,619 »	B =	5,649 »
T =	5,614 »	T =	5,556 »
T_0 =	5,538 »	T_0 =	5,480 »
K =	5,575 »	K =	5,575 »
r =	18,70 »	r =	18,70 »

Det med A parallellkopplade motståndet har varit en étalon på 1000 ohm från Hartmann & Braun A. G., Frankfurt a. M. Man får

$$dA = A_0 - \frac{1}{\frac{1}{A_0} + \frac{1}{1000}} = 5{,}536 - \frac{1}{\frac{1}{5{,}536} - \frac{1}{1000}} = 0{,}0305 \text{ ohm.}$$

Antages värdet på A_0 vara behäftat med ett eventuellt fel av $\pm$ 0,005 ohm och värdet på étalonens motstånd med ett eventuellt fel av $\pm$ 3 ohm, blir det eventuella felet i ovanstående värde på dA: $\pm$ 0,0001 ohm, således 0,3 procent.

Motståndet i galvanometern med tilledningar har bestämts enligt i KOHLRAUSCH's »Lehrbuch der praktischen Physik» angiven metod och befunnits vara: $G = 6{,}80$ ohm.

Vid uträkning av korrektionsfaktorerna $\frac{N_1}{N_2}$ och $\frac{r+R_1}{r+R_2}$ behöver man naturligtvis icke räkna med olika värden på brygganordningens motstånd för de bägge olika spolarna, alldenstund korrektionerna bli i det närmaste lika. (För trycket 3300 atm. skulle skillnaden mellan korrektionerna bli 0,013 atm.)

Korrektionernas storlek framgår av följande tabell, där P betyder det verkliga övertrycket i atm.; $y = P\left[1 - \frac{N_2}{N_1}\cdot\frac{r+R_2}{r+R_1}\right]$ den mot verkliga övertrycket P svarande korrektionen; $P_0 = P - y$ det okorrigerade övertrycket

P	y	P_0
0	0	0
300	0,8	299
600	1,7	598
900	2,8	897
1200	4,05	1196
1500	5,5	1494,5
1800	7,1	1793
2100	8,8	2091
2400	10,7	2389
2700	12,8	2687
3000	15,0	2985
3300	17,4	3283

Korrektionskurvans form framgår av fig. 5. Man kan sålunda sätta trycket

$$P = \frac{K}{B}\cdot\frac{dA}{T_0\lambda}\cdot\frac{\alpha_1}{\alpha_2} + \text{en korrektionsterm.}$$

Insättas siffervärdena, fås:

för den första spolen $P = 2472{,}5\cdot\frac{\alpha_1}{\alpha_2} + \text{en korr.}$ och

för den andra spolen $P = 2485{,}4\cdot\frac{\alpha_1}{\alpha_2} + \text{en korr.}$

Till de sålunda beräknade trycken har jag adderat 1 atm.

Utslaget α_2 har avlästs för varje undersökningsserie. Det har varit i det närmaste konstant, eftersom avståndet mellan spegel och skala ej nämnvärt ändrats, och accumulatorspänningen även varit så gott som konstant, samt motståndet i galvanometerledningen ej kunnat undergå några förändringar annat än möjligen vid glidkontakten; denna hade emellertid form av ett slags tång och klämde hårt åt om tråden. Utslagets storlek har varit 230 mm. på skalan vid ett skalavstånd av 1090 mm.

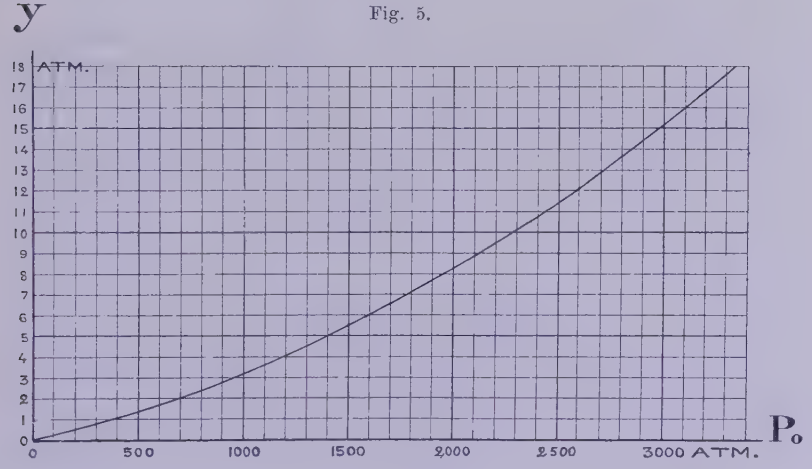


Fig. 5.

Galvanometerns känslighet var $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ ampère pr skaldel.

De i tabellerna angivna galvanometerutslagen äro reducerade till båglängd, d. v. s. de i tabellerna angivna utslagen äro de, som skulle erhållits, om skalan varit böjd i en cirkel med spegelns vridningsaxel till centrum.

Mätning av cellernas elektriska ledningsmotstånd.

A. Selencellerna.

Selencellernas motstånd bestämmes på följande sätt: Ström från en accumulator (den samma, som användes vid tryckmätningen) får passera cellen och en galvanometer G_2, vars utslag α avläses;

medelst en omkastningsanordning kan cellen i strömkretsen ersättas med en motståndsétalon, varvid galvanometern gör ett annat utslag α_0. Om galvanometerns känslighet och accumulatorspänningen i bägge fallen äro lika, äro totala motstånden i strömbanorna omvänt proportionella mot de respektive utslagen. Låt cellens motstånd vara $= x$ ohm, étalonens $= R$ ohm; galvanometerns och ledningstrådarnas motstånd (jämte accumulatorns) $= \varrho$ ohm. Man får ekv.

$$\frac{x + \varrho}{R + \varrho} = \frac{\alpha_0}{\alpha} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

varur x erhålles, då ϱ och R äro bekanta. Emellertid är det nödvändigt, dels på grund av de stora variationerna med trycket hos cellernas motstånd, dels på grund av den betydliga skillnaden i storlek mellan cellernas motstånd vid 1 atm. tryck (några millioner ohm) och motståndet i den största till mitt förfogande stående étalonen på 100000 ohm, att kunna använda olika känsligheter på galvanometern. Denna, av prof. K. Ångström's konstr., hade en känslighet av $3 \cdot 10^{-9}$ ampère pr skaldel (1 mm.) vid det använda avståndet av 1810 mm. mellan spegel och skala. Med denna känslighet erhållas lagom stora utslag, då motståndet i strömbanan är några millioner ohm. För undersökning av mindre motstånd minskas galvanometerns känslighet genom inkoppling parallellt med densamma av lämpliga shuntmotstånd r_1, r_2, r_3 o. s. v. Härigenom ändras emellertid även totala motståndet i strömbanan. Låt cellens motstånd vara $= x$ ohm, och det motsvarande galvanometerutslaget $= \alpha$, då galvanometershuntens motstånd $= r$ ohm. Inkopplas étalonen, vars motstånd må vara $= R$ ohm, i stället för cellen och shunten r_0 i stället för shunten r, erhålles ett utslag α_0. Låt galvanometerns eget motstånd vara $= G$ ohm och det resulterande motståndet i galvanometer och shunt tillsammans, jämte tillledningstrådarnas motstånd, i första fallet $= \varrho$, i senare $= \varrho_0$. Man finner lätt följande uttryck:

$$\frac{x + \varrho}{R + \varrho_0} = \frac{r\,(r_0 + G)}{r_0\,(r + G)} \cdot \frac{\alpha_0}{\alpha} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Med kännedom om motstånden R, r, r_0, ϱ, ϱ_0 och G beräknas x ur de erhållna utslagen α_0 och α.

Värdet α_0 har avlästs med $R = 100000$ ohm och $r_0 = r_3$ en eller ett par gånger vid varje serie. Galvanometerutslagen hava reducerats till båglängder liksom vid tryckmätningsgalvanometern. Motståndsétalonen R var från HARTMANN & BRAUN, A. G., Frankfurt a. M. Shuntmotstånden r voro av manganintråd. Motståndens storlekar voro följande:

$G = 909{,}0$ ohm;	$r_\infty = \infty$		motsvaras av	$\varrho_\infty = 911{,}2$	ohm
	$r_1 = 300{,}7$	ohm	» »	$\varrho_1 = 228{,}1$	»
	$r_2 = 99{,}34$	»	» »	$\varrho_2 = 91{,}75$	»
	$r_3 = 29{,}66$	»	» »	$\varrho_3 = 30{,}92$	»
	$r_4 = 10{,}598$	»	» »	$\varrho_4 = 12{,}68$	»
	$r_5 = 6{,}310$	»	» »	$\varrho_5 = 8{,}47$	»
	$r_6 = 3{,}198$	»	» »	$\varrho_6 = 5{,}39$	»
	$(r'_4 = 12{,}604$	»	» »	$\varrho'_4 = 14{,}63$	»)

B. Svavelsilvercellerna.

Vid bestämning av svavelsilvercellernas motstånd är att märka följande: Somliga författare påstå, att likriktad ström åstadkommer elektrolytisk sönderdelning av preparatet, en sönderdelning, som avsevärt skulle ändra ledningsmotståndet. Det skulle ju då tyckas vara bäst att göra undersökning av deras motstånd med växelström, men då stöter man på den svårigheten att ej kunna hålla strömstyrkan så låg, att icke en avsevärd uppvärmning äger rum, och dessa cellers motstånd är ytterst känsligt för temperaturvariationer. Att över huvud taget göra motståndsbestämning med noll-metod, som skulle kräva tid för inställning, skulle vid dessa celler vara olämpligt, alldenstund deras motstånd, åtminstone då de utsättas för tryck, även varierar med tiden.

Jag har trott mig bäst komma ifrån saken genom att använda likström och galvanometer precis som vid undersökning av selencellerna, men med den skillnad, att som strömkälla taga endast en ringa bråkdel av accumulatorspänningen. Härigenom har jag i

största möjliga mån undvikit såväl uppvärmning som eventuell elektrolytisk sönderdelning och polarisation. Anordningen är följande:

Accumulatorns poler förenas genom ett motstånd $M + N = 473{,}6$ ohm (se fig. 7). Från två punkter av detta motstånd, mellan vilka motståndet är $N = 4{,}862$ ohm, uttages ström till cell och galvanometer eller motståndsétalon och galvanometer, den senare med eller utan shunten r. Om accumulatorns elektromotoriska kraft är = 2 volt, blir elektromotoriska kraften mellan de punkter, där ström till cellen uttages, ungefär $= 2 \cdot \frac{4{,}862}{473{,}6} = 0{,}0205$ volt, en spänning, som ej synes böra vara i stånd att åstadkomma någon nämnvärd elektrolytisk verkan.

Införas samma beteckningar för motstånd och galvanometerutslag, som nyss användes vid selencellens undersökning, erhålles ekv.

$$\frac{x + \varrho + \frac{MN}{M+N}}{R + \varrho_0 + \frac{MN}{M+N}} = \frac{r(r_0 + G)}{r_0(r + G)} \cdot \frac{\alpha_0}{\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

I de fall, då samma galvanometershunt använts vid strömmens passage genom cellen som genom étalonen, således då $r = r_0$, förenklas högra membrum i ekv. 2 och 3 till $\frac{\alpha_0}{\alpha}$. Vid undersökning av svavelsilvercellerna har detta i allmänhet varit fallet. Deras motstånd har nämligen ej överstigit 10000 ohm, och jag har haft till mitt förfogande motståndsétaloner av storlek från 10 till 10000 ohm, vilka delvis underkastats kontroll genom jämförelse med en förut omnämnd, tillförlitlig étalon från Wolff, Berlin. De sålunda kontrollerade étalonerna från Hartmann & Braun hava befunnits riktiga på 0,2 à 0,4 procent när. De övriga (större) från samma firma äro sannolikt riktiga på 0,5 procent när. Vid uträkning av svavelsilvercellernas motstånd visar det sig, att värdena ej bli fullt lika, om man till jämförelse använder ett stort eller ett litet värde på motståndet i jämförelseétalonen och samma galvanometershunt, eller m. a. o., att utslagen ej äro exakt proportionella mot de inverterade

värdena av $R + \varrho + \frac{MN}{M+N}$. Avvikelserna gå visserligen i allmänhet ej högre än den antagna osäkerheten i värdena på étalonernas motstånd, nämligen 0,5 procent, men som de tyckas tendera att gå i en bestämd riktning, nämligen så, att de större galvanometerutslagen äro något för små (eller de mindre utslagen något för stora), har jag ansett lämpligt att vid tabellernas uträknande söka eliminera dem genom interpolering mellan två R-värden, det ena större, det andra mindre än x.

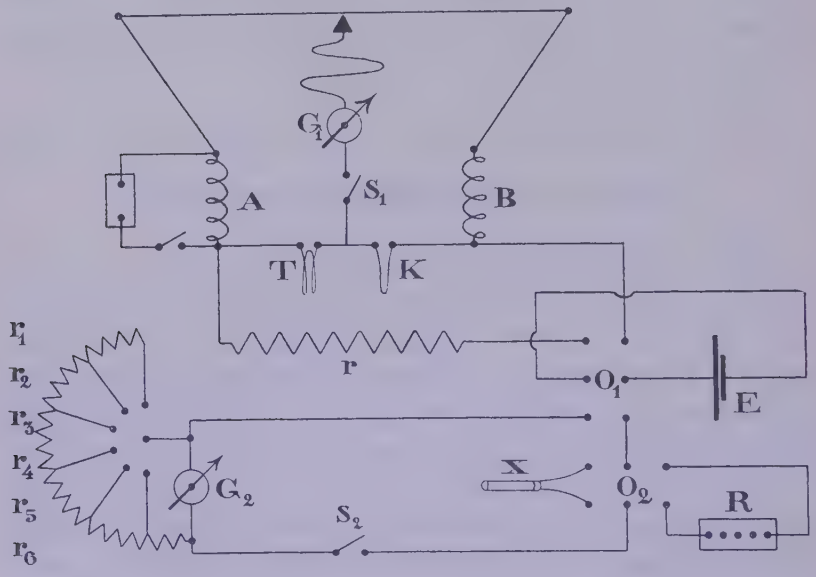
Galvanometerns känslighet har icke gjorts absolut lika under alla serier, varför utslagen α_0 för ett visst värde på R och med en viss shunt r_0 varierat från en serie till en annan.

Gången av en undersökningsserie.

Motståndscellen fastlödes vid den härför avsedda proppen på sätt förut beskrivits, tryckapparaten fylles med paraffinolja, och cellen insättes på sin plats. Dessa operationer utföras 12 à 15 timmar före undersökningsseriens början, för att icke några eventuella av uppvärmningen vid lödningen orsakade förändringar i cellens eller elfenbensisoleringens i proppen motstånd skola kvarstå vid seriens början. Uppvärmning av cellen vid lödningen har jag sökt undvika genom att låta platinatrådarna sticka ut genom en mängd filtrerpapperslappar, som sålunda skyddat själva cellen och av vilka de yttre varit genomdränkta med vatten. Vid paraffinoljans införande har apparaten placerats så, att det mindre stålblocket och stålröret stått vertikalt, och den rena oljan har hällts in genom mynningen till det rum, där cellen skulle placeras. Detta har avsett att undvika att få cellen omgiven av olja, som genom passage genom Cailletets pump kunnat bliva i någon mån förorenad. Sedan alla fogar hopskruvats, och alla kopplingar äro i ordning enligt ettdera av de fullständiga kopplingsschemata, som framställas av figurerna 6 och 7, av vilka den förra gäller undersökning av selen, den senare undersökning av svavelsilver, och den för tryck-

mätning avsedda galvanometern G_1 medelst glidkontaktens lämpliga placering bragts att göra utslaget 0, kan man börja undersökningsserien, varvid tryck och motstånd mätas på sätt förut beskrivits. Härvid är att märka, att alldenstund de yttre delarna av de proppar, vid vilka undersökningscellen och tryckmätningsspolen äro fastlödda, stå i ledande förbindelse med varandra genom stålapparaten, det är omöjligt att avläsa båda galvanometrarna samtidigt och sålunda mäta tryck och ledningsmotstånd i samma ögon-

Fig. 6.

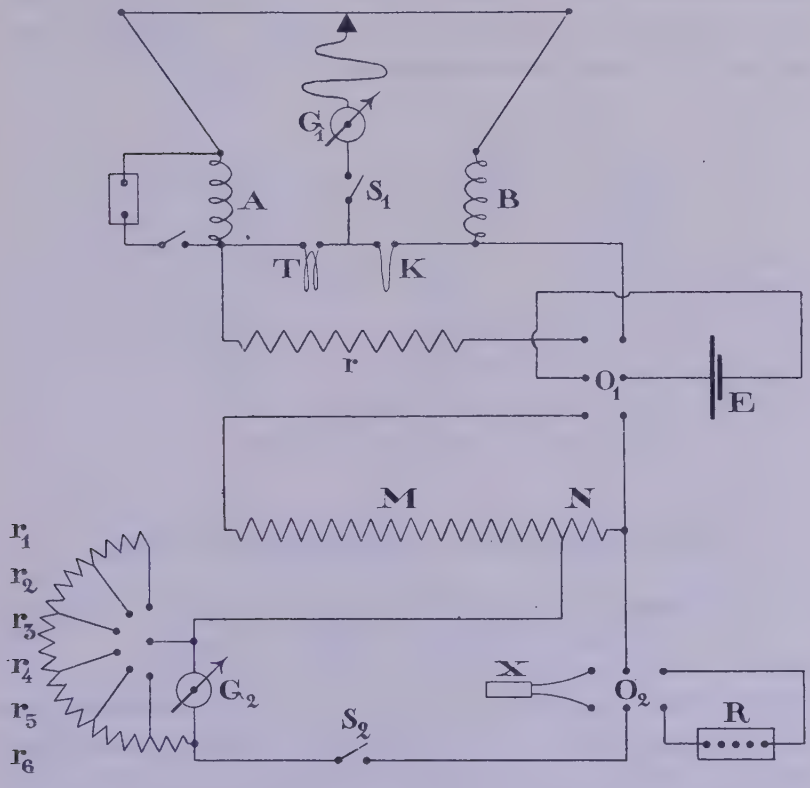


blick, utan dessa bestämningar måste göras var för sig. Medelst omkastaren O_1 skickas strömmen genom den för ena eller andra ändamålet avsedda anordningen. Omkastaren O_2 är avsedd att i strömbanan till galvanometern G_2 omväxlande införa undersökningscellen X och motståndsétalonen R. I vardera galvanometerledningen finnes en strömbrytare, S_1 och S_2, för att kunna avläsa noll-lägena omedelbart före och efter utslagen.

Undersökningarna ge vid handen, att cellernas ledningsmotstånd vid ett visst tillfälle beror icke blott på det rådande trycket och temperaturen, utan även på de tider, som förflutit, dels sedan

cellen utsattes för det ifrågavarande trycket, dels sedan strömmen genom cellen slöts. För att man av de erhållna värdena skall kunna vänta sig en kontinuerlig kurva, angivande sambandet mellan tryck och ledningsmotstånd, är det således nödvändigt att hindra eller eliminera temperaturvariationer och att göra de olika tryck- och

Fig. 7.



motståndsmätningarna ävensom ändringar i trycket med bestämda tidsintervall.

Temperaturvariationer kunna bero dels på det värme, som alstras av den elektriska strömmen vid dess passage genom cellen, dels på det värme, som avges eller upptages vid oljans och cellens sammantryckning eller utvidgning. Jag skall längre fram utreda, i vad mån dessa olika faktorer kunna hava något att betyda, och hur

man kan eventuellt eliminera deras inverkan. Vid undersökning av svavelsilver, som är jämförelsevis mindre känsligt för inverkan av tiden, men mera känsligt för temperaturvariationer, har jag ansett det lämpligast att låta så lång tid förflyta mellan tryckändring och därpå följande motståndsbestämning, att kompressionsvärmet hunnit fullständigt utjämnas, så att någon korrektion därför icke behöver göras. De för kompressionsvärmets utjämnande avsedda mellanstunderna hava använts till att göra avläsningar å galvanometern G_2 med motståndsétalonen R i strömbanan i stället för cellen.

För att kunna iakttaga inverkan på motståndet av den tid strömmen genom cellen varit sluten, hava avläsningar å galvanometern G_2 gjorts med vissa tidsintervall, t. ex. en gång i minuten under 5 eller 10 min. Avläsningar å galvanometern G_1 för mätning av trycket hava gjorts dels omedelbart före slutandet, dels omedelbart efter brytandet av strömmen genom cellen. Då läckning förekommit, har denna ej varit större, än att man kan anse trycken under första och sista avläsningarna å galvanometern G_2 vara lika med de avlästa.

Korrektioner vid motståndsbestämning.

A. Korrektion för temperaturvariation, orsakad av det vid strömmens passage alstrade värmet.

Om cellens motstånd $= m$ ohm och potentialdifferensen mellan dess tilledningstrådar $= V$ volt, blir den utvecklade värmemängden $= 60 \,.\, 0{,}24 \cdot \frac{V^2}{m}$ gramcalorier pr min. Med kännedom om vikt och spec. värme hos cellen kan man lätt beräkna den temperaturstegring, som skulle uppkomma, om intet värme leddes bort. Detta är emellertid ej fallet, utan värme kommer att dels avges till den omgivande oljan, dels ledas bort genom de korta platinatrådarna, som äro fastlödda vid relativt stora metallstycken. På grund av de svårigheter, som torde vara förenade med något så när tillförlitliga beräk-

ningar över dessa förhållanden, har jag vid uträknandet av motstånden icke gjort några korrektioner för det Jouleska värmet. Låtom oss emellertid se till, huru stora dessa korrektioner skulle bliva, om allt värme absorberades.

Sättes för undersökning av selenceller: $V = 2$ volt; spec. värmet $= 0{,}09$;[1] selenmassans i cellen vikt $= 0{,}07$ gr. (ett medelvärde); och antages 1° temperaturstegring orsaka en motståndsminskning av 5 procent (se sid. 33), fås, för några olika motstånd m, nedanstående värden på temperaturstegringen t och motståndsminskningen p, den senare angiven i procent av m, båda pr minut.

m	t	p
7000000 ohm	$0°{,}0013$	$0{,}007$
1000000 »	$0°{,}009$	$0{,}046$
500000 »	$0°{,}018$	$0{,}09$
100000 »	$0°{,}09$	$0{,}46$
50000 »	$0°{,}18$	$0{,}9$
20000 »	$0°{,}46$	$2{,}3$

Dessa siffror, jämförda med observationsresultaten, visa, att korrektionen i fråga, även om allt värmet absorberades, ej är större, än att den kan försummas, utom för de allra minsta förekommande motstånden.

Vid undersökning av svavelsilvercellerna är $V = 0{,}02$ volt; spec. värmet $= 0{,}07$ (uträknat ur beståndsdelarnas enligt Wæstyns hypotes). För den cell (N:o 2), för vilken produkten av det minsta motståndet och vikten är minst, är svavelsilvrets vikt $= 0{,}496$ gr. och minsta motståndet 83 ohm. För detta speciella, mest ogynnsamma fall skulle temperaturstegringen pr minut, om allt värme absorberades, bli $0°{,}002$ och den härav orsakade motståndsminskningen, beräknad efter $6{,}5$ % pr grad (se sid. 33), $0{,}013$ %. Det Jouleska värmet vid undersökning av svavelsilvercellerna kan således helt och hållet lämnas ur räkningen.

[1] Neumann. Pogg. Ann. 126, sid. 123 (1865). Bettendorff och Wüllner, Pogg. Ann. 133, sid. 293 (1868). [M. fl.]

B. Korrektion för temperaturvariationer, orsakade genom oljans och cellernas sammantryckning eller utvidgning.

Temperaturstegringen vid komprimering av en kropp kan beräknas ur ekv.

$$\delta t = v_0 T \cdot \frac{\alpha}{EC} \cdot \delta p$$

där δt = temperaturstegringen.
v_0 = volymen av 1 gr. av kroppen vid 0° temp.
T = absoluta temperaturen = $273 + t$.
α = kroppens dilatationskoeff. vid konst. tryck.
E = värmets mek. ekvivalent.
C = kroppens spec. värme vid konst. tryck.
δp = tryckökningen.

Sättas för paraffinolja: $v_0 = 1{,}4$
$\alpha = 0{,}0012$
$C = 0{,}4$ à $0{,}5$

och för grå kristallin. selen: $v_0 = 0{,}21$
$\alpha = 0{,}00015$
$C = 0{,}09$,

och antages $\delta p = 300$ atm., och $t = 17°$, så blir för paraffinoljan $\delta t = 7$ à $8°{,}5$ och för selenmassan $\delta t = 0°{,}7$. Under själva tryckstegringen, som tar en viss tid i anspråk, bortledes en del värme till de i förhållande till oljekvantiteten betydliga stålmassorna. Jag har sökt på experimentell väg bestämma temperaturstegringen, och särskilt den för dess utjämnande erforderliga tiden med tillhjälp av ett termoelement, bestående av koppar- och konstantantrådar med ett lödställe placerat på cellens plats i stålblocket och ett utom tryckapparaten i ett kärl med olja, bägge omgivna med smältande snö. Utslaget på galvanometern blev vid 300 atm. tryckökning, resp. tryckminskning, 30 à 40 mm., såväl när det inre lödstället hölls direkt omgivet med olja som då med selen eller svavelsilver. Utslaget sjönk hastigt och var efter 4 à 5 min. omärkbart. Vid gradering av termoelementet visade sig en grads temperaturdifferens mellan

hela stålblocket och det utom detsamma befintliga lödstället åstadkomma ett utslag av 14,4 mm. Utslaget 30 à 40 mm. skulle då motsvara 2°,1 à 2°,8, men denna siffra är nog rätt osäker på grund av inverkan från lödställena mellan trådar och stålblock, värmeledning i trådarna och möjligen tryckets direkta inverkan på det ena lödstället.

Vid de undersökningar av selen, där avläsningar å galvanometern G_2 gjorts mindre än 4 min. efter tryckändring, har jag anbragt en korrektion med antagande av en temperaturdifferens x, som jag uttryckt såsom följande funktion av tryckändringen δp och tiden t (i min.)

$$x = 0{,}013\ \delta p\ .\ 3{,}6^{-t}.$$

Vid korrektionens uträknande har jag antagit, att en viss temperaturändring åstadkommer samma procentiska motståndsändring vid högre som lägre tryck. Det är dock möjligt, att temperaturkänsligheten, i likhet med vad Brown & Stebbins visat för ljuskänsligheten, ändras något med trycket. Då mina selenceller i medeltal ändra sitt motstånd med 5 procent pr grad, skulle redan 3 min. efter en tryckändring av 300 atm. den nämnda korrektionen bli mindre än en halv procent.

Vid undersökning av svavelsilver har jag städse låtit så lång tid förflyta mellan tryckändring och galvanometeravläsning, att kompressionsvärmet hunnit fullständigt utjämnas.

C. Korrektion för ofullständig isolation i elfenbenshylsan mellan stållockets delar.

Isolationsmotståndets storlek, då elfenbenet är genomdränkt med paraffinolja, är $M = 310000000$ ohm. Detta motstånd är parallellkopplat med cellens motstånd x, och det resulterande motståndet m, som i första hand bestämmes, skall således korrigeras med ett belopp $y = x - m = \frac{m^2}{M - m}$.

Vid undersökning av svavelsilvercellerna, vilkas motstånd är mindre än 10000 ohm, kan denna korrektion helt och hållet lämnas ur räkningen.

Av det ovanstående framgår, att undersökningarna av svavelsilvercellerna äro med avseende på sifferresultaten betydligt noggrannare än undersökningarna av selencellerna, men de senares motstånd variera så avsevärt med tiden och detta olika från den ena cellen till den andra, och motståndets känslighet för inverkan av tryck är även så olika för olika celler, att en aldrig så noggrann undersökning av varje särskild cell, om en dylik varit möjlig, ändock ej skulle resulterat i ett nämnvärt klarare slutomdöme. Härför skulle erfordras, att cellerna varit av den art, som MARC undersökt med avseende på inverkan av temperatur och belysning, något som emellertid här torde få anses som omöjligt att realisera.

Undersökningar över temperaturens inflytande på det elektriska ledningsmotståndet.

Motståndet mätes som vid undersökning av tryckets inflytande, och anordningen är densamma med den skillnad, att cellen placeras i ett bad, vars temperatur successivt ändras. Selencellerna har jag haft i luftbad, svavelsilvercellerna i paraffinolja. Temperaturen avläses på en GEISSLER-termometer.

Som dessa undersökningar från början endast avsett att bestämma, med hur stor procent varje cells ledningsmotstånd minskas för 1° temperaturstegring, en siffra, som erfordrades för bedömande av de i det föregående omnämnda korrektionernas storlek, så har jag icke utsträckt undersökningen över mer än ett par 10-tal grader, utom för ett par svavelsilverceller, som jag undersökt från några grader under 0° upp till 100°.

För selencellerna har jag antagit avläsningarna på galvanometern G_2 och dessas inverterade värden som approximativa och relativa mått på resp. ledningsförmågan och ledningsmotståndet. Galvanometerns shuntmotstånd har då givetvis icke under försöksserien ändrats.

Uppritas en kurva med temperaturen som abscissaxel och motståndet som ordinator, utdrages vidare en tangent till kurvan, så

att den skär abscissaxeln, och är slutligen skillnaden mellan denna skärningspunkts och tangeringspunktens abscissor = a grader, så är tydligen $\frac{100}{a}$ den procent, med vilken motståndet vid den av tangeringspunktens abscissa angivna temperaturen minskas för 1° temperaturstegring.

För *selen* visar det sig, att motståndskurvan vid fallande temperatur ligger högre än den förut vid stigande temperatur erhållna, vilket möjligen sammanhänger, förutom med de i inledningen påpekade förhållanden, med efterverkningar av de höga trycken. Temperaturens inverkan har nämligen bestämts några timmar efter en tryckundersökningsserie. Strömmen genom cellen har före varje avläsning varit sluten 1 min. Av kurvorna för stigande temperatur fås för de undersökta cellerna nedanstående värden på motståndsminskningen p i procent pr 1° temperaturstegring.

Selencell N:o	1	4	5	6	7
p =	4,6	5,7	4,7	6,5	4,8

Siffrorna gälla vid rumstemperatur.

För *svavelsilvercellerna* har ingen skillnad mellan kurvorna vid stigande och fallande temperatur förefunnits. Följande värden på motståndsminskningen p i procent pr 1° temperaturstegring erhöllos:

Ag_2S-cell N:o	1	2	3	4	5	6	7
p =	5,9	6,25	6,7	6,25	6,6	6,5	6,25

Medelvärde: $p = 6{,}4$. Siffrorna gälla även här rumstemp. (15°).

Königsberger och Reichenheim[1] hava uppställt en formel för det elektriska ledningsmotståndet vid olika temp. hos metaller, sulfider och oxider av följande lydelse:

$$w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) \cdot e^{C\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

där w och w_0 äro motstånden vid resp. $t°$ och 0° temp.; T och T_0 äro de absoluta temp.; α och β äro temperaturkoefficienter av den stor-

[1] Joh. Königsberger u. O. Reichenheim, Über die Elektricitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. N. Jahrb. f. Min. Geol. u. Paläont. Jahrg. 1906, Bd 2, sid. 20—49.

lek och det tecken, som äro karakteristiska för metaller; C är en konstant, som kan ligga mellan 0 och $+\infty$, men enl. de nämnda förf. aldrig överstiger 3000.

Det visar sig, att denna formel ganska nära motsvarar resultaten av mina undersökningar av svavelsilver, men konstanten C blir betydligt större än 3000. Följande tabell innehåller dels de observerade värdena w_1 på motståndet hos cell no. 7 vid olika temp., dels de värden w, som erhållas ur formeln, om w_0 sättes = 10300 och $C = 5640$ samt α och β enligt MATTHIESSEN (se Jamin, Cours de Physique, 4, 2, sid. 101).

t	w	w_1
0°,5	10300	10300
16°,5	3375	3400
26°,6	1817	1870
33°,0	1254	1218
40°,8	816	769
47°,5	574	539
53°,8	418	397
63°,0	269	255
76°,7	146	143
86°,0	99,0	100,8
94°,0	72,1	74,9
102°,8	51,6	54,8

För cell n:o 5 har jag å fig. 8 uppritat kurvor för motstånd och ledningsförmåga, sådana de erhållas ur formeln med $w_0 = 7590$ och $C = 5600$. De observerade värdena äro å fig. markerade med punkter, av vilka de korsade betyda, att observationerna gjorts vid fallande temp. Avvikelserna mellan beräknade och observerade värden äro högst $\pm$ 5 procent.

Beräknar man värdet på C ur den procentiska motståndsminskningen pr 1° temp.-stegring vid 15° temp., och sättes denna = 6,4, blir $C = 5620$. Man torde kunna anse, att den Königsberger-Reichenheimska formeln gäller för svavelsilver mellan 0° och 100° med konstanten $C =$ omkr. 5620. FORSSTRÖM[1] har uttryckt motståndets

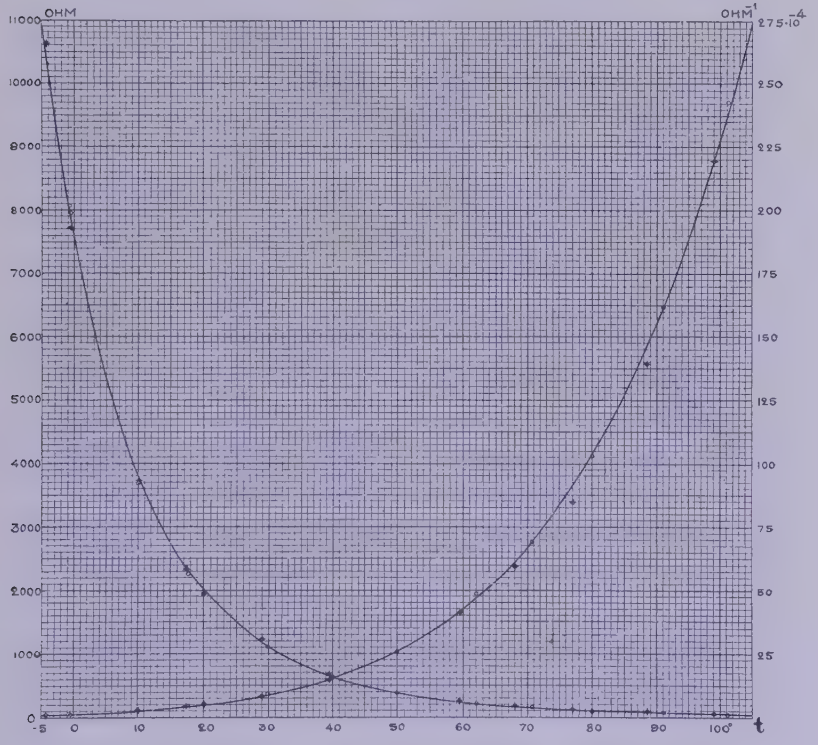
[1] Se sid. 6.

ändring med temperaturen som en ren exponentialfunktion, således i enlighet med ekv.

$$w = w_0 \cdot e^{-Ct}$$

De av mig funna värdena på motståndet låta icke uttrycka sig med denna formel.

Fig. 8.



Resultat av undersökningarna över tryckets inverkan på elektriska ledningsmotståndet.

A. Selen.

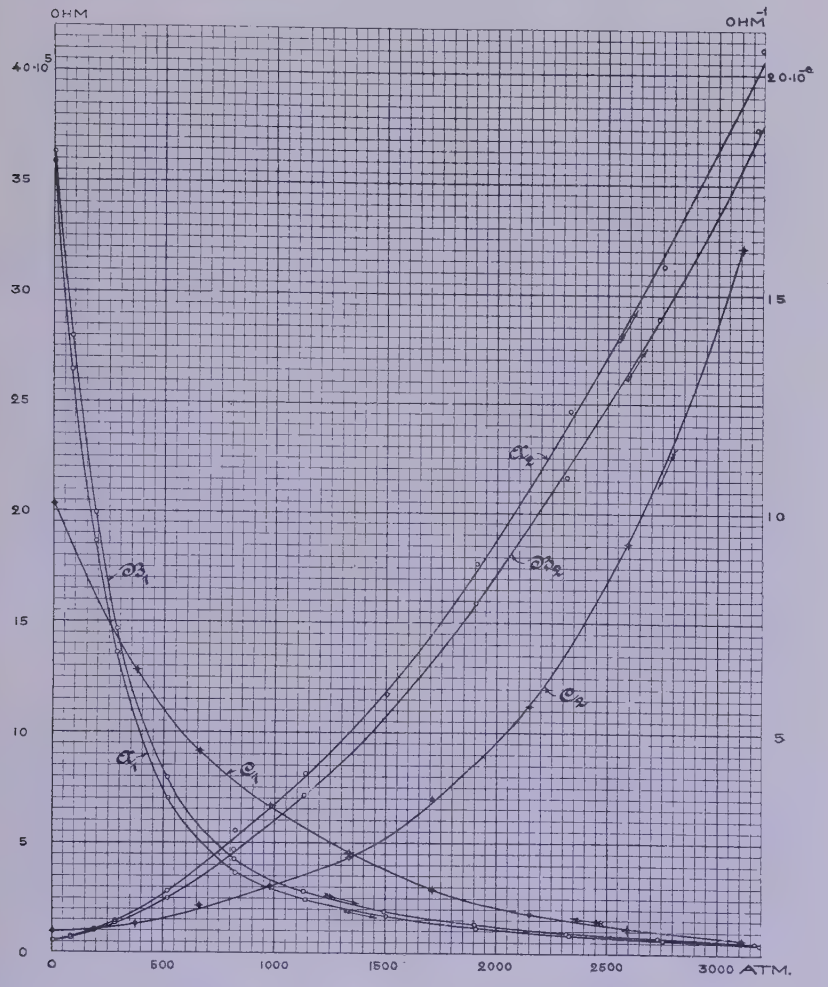
Undersökningarna hava utförts vid rumstemp. Alla de undersökta cellerna (5 st.) hava visat sig i hög grad känsliga för tryck. De i enlighet med observationsresultaten uppritade kurvor, som ange motståndets observationsståndets eller ledningsförmågans varia-

tion med trycket, förlöpa jämnt och kontinuerligt, men detta förutsätter, att tryckändringar och motståndsbestämningar ävensom slutningar av strömmen göras med regelbundna tidsmellanrum. I annat fall bliva kurvorna synnerligen oregelbundna. Vid ett och samma tryck växer nämligen motståndet med tiden, som förflutit, sedan trycket applicerades. Det växer äfven, under det cellen passeras av den elektriska strömmen. Motståndets känslighet för tryckinverkan har visat sig ganska olika för de olika cellerna, sannolikt till en del beroende på de olika tider, som förflutit mellan värmebehandling och tryckundersökning och som varierat mellan 3 och 14 dagar. Känsligast var cell no. 7, vars ledningsförmåga vid 3000 atm. tryck var nära 200 gånger större än den ursprungliga. De övrigas ledningsförmåga blev vid 3000 atm. tryck 60 à 80 gånger den ursprungliga. Motståndskurvan vid fallande tryck sammanfaller icke med den vid stigande. Den förra ligger vid de högre trycken ovanför den senare, så att vid 1000 à 1500 atm., där disproportionen är störst, motståndet enligt kurvan för fallande tryck är 2—4 gånger större än det för stigande. Vid ett lägre tryck, omkring 300 atm., skära kurvorna varandra, och vid ännu lägre tryck ligger den mot fallande tryck svarande kurvan så mycket lägre än den vid stigande, att vid 1 atm. tryck motståndet enligt den förra är blott 0,2—0,5 av det enligt den senare. Denna av tryckbehandlingen orsakade kvarstannande motståndsminskning bibehåller sig dock icke, utan motståndet växer med tiden och är redan efter ett par timmar 1,5 gånger större än vid undersökningsseriens slut och efter ett par dagar lika stort eller större än från början. Det senare beror dock delvis på den uppvärmning med ett par 10-tal grader, som ägt rum vid undersökning av temperaturens inflytande, vilken i allmänhet utförts strax efter tryckundersökningen. Dessutom har det visat sig, att cellernas motstånd växer med tiden, även om de varken utsättas för tryck eller uppvärmning.

För att visa de erhållna kurvornas utseende har jag å fig. 9 som exempel framställt observationsresultaten för cell no. 1, värmebehandlad den 31 okt. och undersökt den 14 nov. 1906. Kurvorna A_1 och B_1 representera motstånd, A_2 och B_2 motsvarande ledningS-

förmåga vid stigande tryck. A-kurvorna äro de värden, som erhållits 1 min., B-kurvorna 10 min. efter strömmens slutande. Kurvorna C_1 och C_2 äro resp. motstånd och ledningsförmåga vid sjunkande

Fig. 9.



tryck, värdena erhållna 1 min. efter strömmens slutande. Vid stigande tryck hava 6, resp. 15 min. förflutit mellan varje tryckändring och därpå följande avläsning av resp. till A- och B-kurvorna hörande värden, och vid sjunkande tryck har motsvarande siffra varit 4 min.

Den förra delen av undersökningen har tagit 3 tim. 12 min. och hela undersökningen 5 tim. 5 min. Det högsta trycket har varit 3193 atm.

Resultaten av mina undersökningar överensstämma icke med dem som Brown & Stebbins[1] erhållit. Detta kan naturligtsvis bero, åtminstone till en väsentlig del, på olikhet i de undersökta cellerna. De nämnda forskarna hava funnit ledningsmotståndet vara en lineär funktion av trycket. Deras undersökningar omfatta tryck upp till 496 kg. pr kvcm. Den konstanta procent, med vilken motståndet skulle minskas för varje atm. tryckökning, hade allt efter cellernas beskaffenhet, temperaturen vid undersökningen och den använda elektromotoriska kraftens storlek befunnits vara $0{,}05$—$0{,}3$. Att denna lag icke gärna kan antagas gälla även vid högre tryck, torde vara klart därav, att motståndet i så fall skulle bli = 0 redan vid 333—2000 atm.

Vid mina undersökningar har det visat sig, att motståndsminskningen, räknad i procent av det ursprungliga motståndet och för varje atm. tryckökning är vida större vid de lägre trycken än vid de högre. Jag har icke kunnat uppställa någon enkel lag för att uttrycka motståndets variation med trycket, sådant det erhålles ur kurvorna för stigande tryck. Motståndet vid sjunkande tryck visar sig för somliga celler kunna något så när exakt uttryckas som exponentialfunktion av trycket:

$$w = w_0 \cdot e^{CP}$$

där w_0 och w betyda motstånden vid trycken 0 och P, uttr. i atm., e nat. log. bas och C en konstant, som för olika celler varierat mellan $0{,}0008$ och $0{,}0012$. Som exempel anföras för cell no. 6 de observerade värdena w_1 på motstånden vid sjunkande tryck och de värden w, som erhållas ur formeln, om w_0 sättes = 2553000 och $C = 0{,}000832$.

P	w_1	w
2481	306400	324000
1993	493700	486300
1558	722700	698400
1165	987700	968500

[1] Se sid. 4.

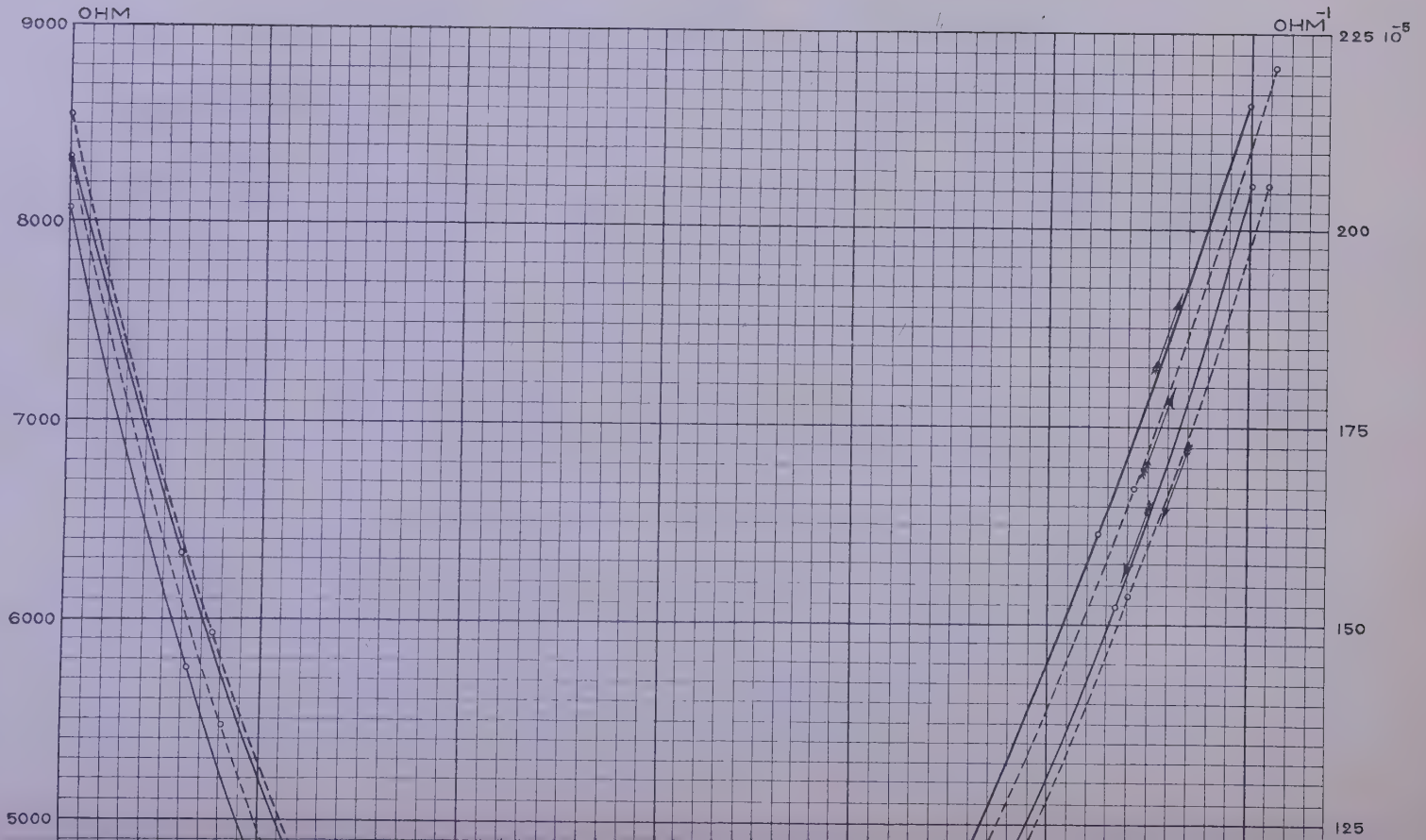
P	w_1	w
804	1312000	1308000
498	1681000	1687000
222	2105000	2122000
1	2551000	2551000

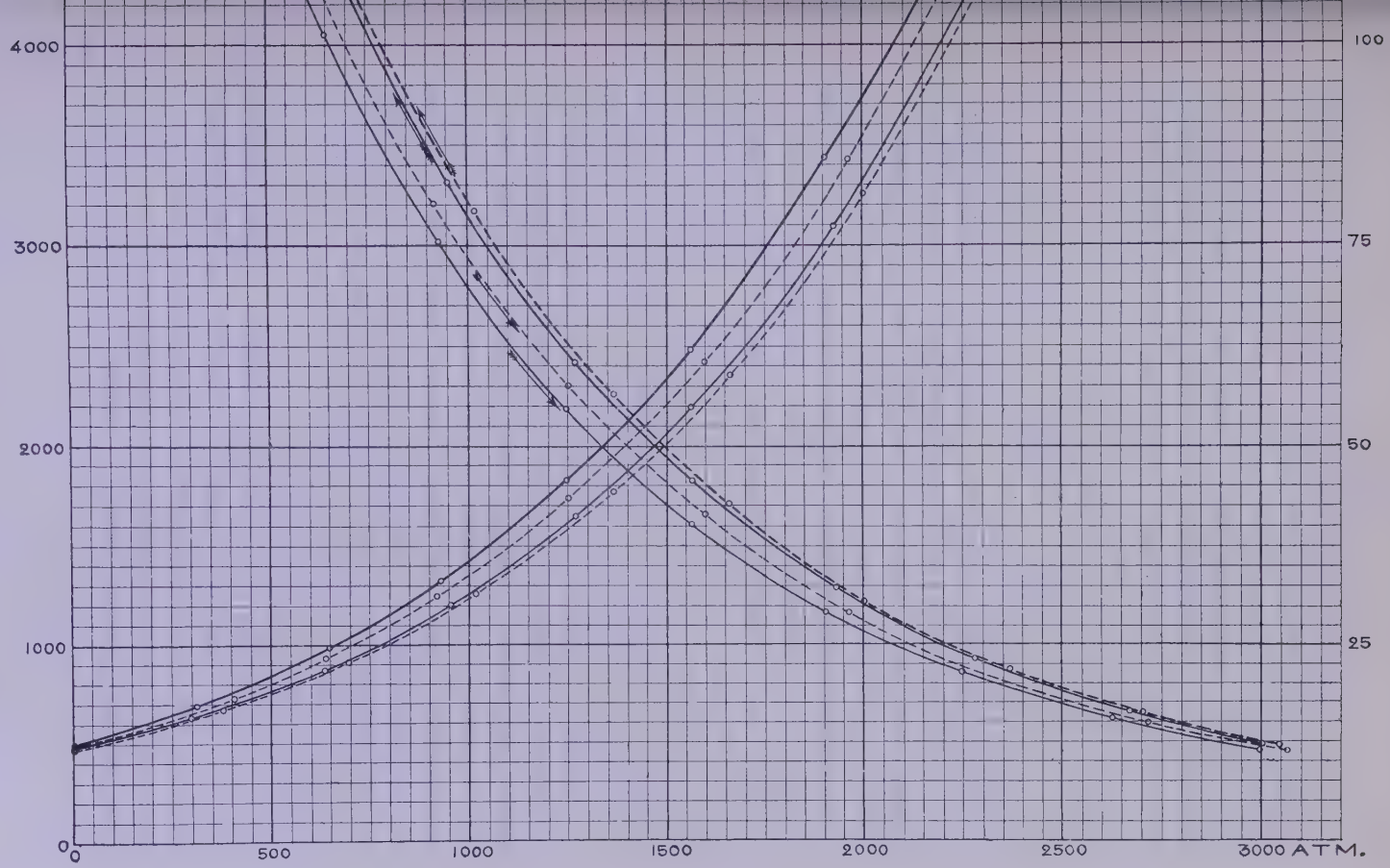
Värdena w_1 hava erhållits 4 min. efter strömmens slutande, och tiden mellan den första och sista bestämningen i serien har varit 1 tim. Dessförut hade cellen varit utsatt för högsta trycket under 1 tim. 58 min. Det är emellertid, som sagt, endast för somliga celler, som motståndet vid sjunkande tryck kan uttryckas på detta sätt. För de övriga är motståndets variation vid lägre tryck för stor i jämförelse med den vid högre (eller den senare för liten i jämförelse med den förra), för att den nämnda ekv. skall kunna användas. Detta gäller i ännu högre grad om de värden på motstånden, som erhållas vid stigande tryck.

För att på ett överskådligt sätt visa de olika cellernas känslighet för tryck anföras här de värden på ledningsförmågan L, som med ledning av uppritade kurvor erhållits vid trycken 500, 1000, 1500 o. s. v. atm., och uttryckta i ledningsförmågan vid 1 atm. tryck vid undersökningsseriens början som enhet. I tabellen betyder N cellens nummer, D antalet dagar, som förflutit mellan cellens värmebehandling och tryckundersökningen, *S. t.* att siffrorna gälla kurvan för stigande, *F. t.* fallande tryck, m antalet minuter, som förflutit mellan strömslutning och motståndsbestämning.

N	D	*S. t.* / *F. t.*	m	Ledningsförmåga vid trycken 1	500	1000	1500	2000	2500	3000
5	10	*S. t.*	10	1	7	19	33	48	63	
1	14	*S. t.*	1	1	5	12	22	34	48	65
»	»	»	10		4	11	19	31	44	61
»	»	*F. t.*	1	2	3	5	10	17	30	51
6	3	*S. t.*	1	1	9	23	37	52	68	
»	»	»	10		6	15	25	37	50	
»	»	*F. t.*	1	3	4	6	9	13	22	
7	4	*S. t.*	1	1	23	54	87	120	160	197
»	»	»	10		14	41	71	100	135	180
»	»	*F. t.*	1	5	11	19	33	53	85	

Fig. 10.




4000
3000
2000
1000
0
100
75
50
25
0
500
1000
1500
2000
2500
3000 ATM.

Varje undersökningsserie har tagit omkring 3 tim. på stigande tryck och 1—1,5 tim. på fallande.

Om man låter förhållandet mellan ledningsmotståndet vid ett visst tryck och ledningsmotståndet vid ett t. ex. 500 atm. högre tryck utgöra ett mått på känsligheten, finner man, att den stora olikheten i känslighet för de olika cellerna huvudsakligen framträder vid de lägre trycken.

B. Svavelsilver.

Undersökningarna hava utförts dels vid rumstemp., dels vid 0° C. Som motståndet är mycket känsligt för temperaturvariationer, och varje undersökningsserie tagit en tid av många timmar, varunder rumstemperaturen stundom något ändrats, vill jag ej tillmäta en jämförelse mellan siffrorna vid början och slutet av en vid rumstemp. tagen undersökningsserie samma värde, som vad fallet kan vara med de undersökningar, som gjorts vid 0° temp.

Avläsningar och tryckändringar hava gjorts med så vitt möjligt jämna tidsmellanrum, och bestämningar hava gjorts vid såväl stigande som fallande tryck. Ofta har cellen fått stå utsatt för det högsta trycket under flera timmar, innan serien för fallande tryck tagits. Kurvorna förlöpa synnerligen jämnt och kontinuerligt. Motståndet är icke fullt så känsligt för tryck, som fallet var med selen, men det är heller icke på långt när så känsligt för tidens och strömmens inverkan. Motståndets ändringar under den tid, cellen passeras av elektrisk ström, äro i allmänhet mycket små och gå dessutom ej alltid åt samma håll. Ofta visar det sig, att motståndet för en och samma cell sjunker med strömtiden vid höga tryck, stiger vid låga. Som förut visats, hava de använda strömstyrkorna varit så små, att det Jouleska värmet ej gärna kan åstadkomma någon märkbar motståndsminskning.

Vid undersökning av inverkan av olika strömriktning visar det sig emellertid ofta, att om motståndet vuxit med strömtiden till ett visst värde vid en viss strömriktning, begynnelsemotståndet vid en därpå följande undersökning med motsatt strömriktning är mindre än begynnelsemotståndet vid den första undersökningen. För cell

no. 2, som i detta avseende undersöktes vid 0° temp. och 1 atm. tryck och visade ovanligt stora variationer i motstånd, steg detta först från 4300 till 4440 ohm på 7 min., sedan vid motsatt strömriktning under lika lång tid från 4225 till 4350 ohm. Vid ny omkastning av strömmen till den ursprungliga riktningen steg motståndet på 7 min. från 4283 till 4448 ohm och slutligen vid ännu en omkastning av strömriktningen från 4180 till 4339 ohm på lika lång tid. Denna företeelse skulle väl tyda på elektrolys eller åtminstone polarisation, men det visar sig också, att motståndet ibland växer, ibland sjunker med strömtiden för en och samma strömriktning. Den använda spänningen på 0,02 volt kan väl ej heller gärna åstadkomma elektrolys. Alltnog tyckes svavelsilvercellernas motstånd vara underkastat en viss obestämdhet, som dock är relativt liten i jämförelse med hela motståndet. Den synes mig något påminna om den av Marc för selen påvisade, som beror på förskjutningar i jämviktsläget mellan två modifikationsformer.

Strömtidens inverkan på motståndet under en undersökningsserie kommer att sammansättas med följande företeelse: Motståndet växer något med tiden, då cellen är utsatt för tryck. Denna tillväxt är störst omedelbart efter tryckets applicerande, då den sammansättes med verkan av kompressionsvärmets utjämnande; denna senare inverkan har jag, som förut nämnts, sökt undvika genom att låta tillräcklig tid förflyta mellan varje tryckändring och därpå följande motståndsbestämning. Emellertid ligger alltid motståndskurvan vid fallande tryck ovanför den förut erhållna kurvan vid stigande tryck, och motståndet vid 1 atm. tryck är vid slutet av en serie 3—10 procent högre än vid dess början. Undantag gör dock en cell, no. 4, där kurvorna skära varandra. Denna remanenta motståndsändring går långsamt tillbaka, men är stundom till större delen kvar ännu efter 12 timmar. Vid ny undersökningsserie av cellen komma då de båda kurvorna, svarande mot stigande, resp. fallande tryck, att ligga högre än de förut erhållna; dock ligga de närmare varandra än dessa.

För att visa de erhållna kurvornas utseende har jag å fig. 10 som exempel framställt resultaten av undersökningarna av cell no. 5 den 26 och 27 mars 1907. Dessa undersökningar gjordes vid 0°

temp. Pilarna vid kurvorna ange, om värdena erhållits vid stigande eller fallande tryck. Kurvor äro uppritade över såväl motstånd som ledningsförmåga. De förra sjunka, de senare stiga med trycket. De heldragna kurvorna tillhöra observationsserien den 26, de punkterade den 27 mars. De utsatta värdena motsvara det ögonblick, då strömmen vid varje observation slöts. På den för motståndsbestämning avsedda galvanometern hava vid varje observation avläsningar gjorts resp. 1, 2, 3, 4 och 5 min. efter strömmens slutande. Den avläsning, som skulle motsvarat tiden 0 min., har erhållits ur de övriga genom grafisk konstruktion.

Som ett exempel på de erhållna observationsserierna anföras siffrorna till undersökningen av cellen no. 5 den 27 mars 1907. Ledningsmotstånd och ledningsförmåga äro uträknade vid resp. 0 och 5 min. strömtid. För att få fram differenserna mellan dessa värden hava de utsatts med fler siffror, än som i absolut mått äro tillförlitliga. På samma sätt har förfarits med trycken, som utsatts på enheter av atmosfärer, detta för att eventuell läckning må kunna bedömas.

Beteckningar:

G_1 = utslaget på tryckmätningsgalvanometern G_1.

P = trycket (i atm.)

r = shuntmotstånd till galvanometern G_2.

G_2 = utslaget på den för motståndsbestämning avsedda galvanometern G_2, dels då cellen C, dels då motståndsétalonen R är inkopplad.

M = elektriska ledningsmotståndet (i ohm) i cellen eller motståndsétalonen.

L = cellens elektriska ledningsförmåga (i ohm^{-1}).

m_1 = antalet min. mellan tryckändring och avläsning å galvanometern G_2.

m_2 = antalet min. mellan strömslutning och avläsning å galvanometern G_2.

Kl = klockslaget på dagen.

C = cellen.

R = motståndsétalonen.

α_1 = utslaget på tryckmätningsgalvanometern, då vid 1 atm. tryck 1000 ohm parallellkopplas med motståndet A.

G_1	P	r	G_2	M	$L \cdot 10^4$	m_1	m_2	$Kl.$	C,R
0,0	1	r_1	196,1	8308	1,204		0	9^{50}	C
		»	195,6				1		»
		»	195,3				2		»
		»	195,2				3		»
		»	195,1				4		»
0,0	1	»	195,1	8352	1,197		5		»
		»	231,5	7000					R
37,5	406	»	293,0	5468	1,829	20	0	10^{18}	C
		»	293,1				1		»
		»	293,2				2		»
		»	293,4				3		»
		»	293,6				4		»
37,5	406	»	293,9	5450	1,835		5		»
		»	318,9	5000					R
58,8	637	»	368,5	4285	2,334	15	0	10^{40}	C
		»	368,5				1		»
		»	368,5				2		»
		»	368,6				3		»
		»	368,8				4		»
58,8	637	»	369,3	4275	2,339		5		»
		»	392,9	4000					R
85,0	920	r_2	201,0	3206	3,119	15	0	11^{02}	C
		»	201,2				1		»
		»	201,4				2		»
		»	201,7				3		»
		»	202,1				4		»
85,0	920	»	202,4	3183	3,142		5		»
		»	214,3	3000					R
115,6	1251	»	276,5	2301	4,346	15	0	11^{24}	C
		»	277,0				1		»
		»	277,5				2		»
		»	278,1				3		»
		»	278,8				4		»
115,6	1251	»	279,6	2274	4,398		5		»
		»	315,9	2000					R
147,5	1597	»	378,0	1654	6,046	15	0	11^{46}	C
		»	379,0				1		»
		»	380,0				2		»
		»	381,0				3		»
		»	382,0				4		»
147,5	1597	»	383,0	1631	6,131		5		»
		r_3	205,9	1000					R
181,4	1964	»	177,3	1167	8,57	15	0	12^{08}	C
		»	177,9				1		»
		»	178,5				2		»

G_1	P	r	G_2	M	$L \cdot 10^4$	m_1	m_2	$Kl.$	C,R
							3		C
		r_3	179,0				4		»
		»	179,4				5		»
181,3	1963	»	179,8	1151	8,69				R
		»	205,9	1000			0	12^{30}	C
214,7	2325	»	243,2	841	11,90	15	1		»
		»	244,2				2		»
		»	245,0				3		»
		»	245,7				4		»
		»	246,4				5		»
214,6	2324	»	247,0	827	12,09				R
		»	332,8	603,6			0	12^{53}	C
250,8	2717	»	335,7	598	16,73	15	1		»
		»	337,8				2		»
		»	339,3				3		»
		»	340,2				4		»
		»	341,0				5		»
250,6	2715	»	341,6	587	17,04				R
		»	481,7	402,4			0	1^{14}	C
282,8	3065	»	433,4	453	22,09	15	1		»
		»	435,6				2		»
		»	437,1				3		»
		»	438,1				4		»
		»	438,6				5		»
282,3	3059	»	439,0	446	22,40				R
		»	481,8	402,4			0	4^{01}	C
281,1	3046	»	406,0	486	20,59	182	1		»
		»	408,0				2		»
		»	410,0				3		»
		»	412,0				4		»
		»	413,9				5		»
		»	415,2				6		»
		»	416,2				8		»
		»	418,0				10		»
		»	419,0				12		»
		»	419,7				14		»
		»	420,0				17		»
		»	420,3				20	4^{21}	»
281,0	3045	»	420,5	468	21,38	202			R
		»	481,7	402,4			0	4^{38}	C
249,4	2702	»	309,0	651	15,36	15	1		»
		»	310,8				2		»
		»	312,2				3		»
		»	313,4				4		»
		»	315,0				5		»
249,6	2704	»	315,6	637	15,71				

G_1	P	r	G_2	M	$L \cdot 10^4$	m_1	m_2	$Kl.$	C,R
		r_3	332,1	603,6					R
218,8	2370	»	233,1	875	11,43	15	0	5^{00}	C
		»	234,1				1		»
		»	235,0				2		»
		»	235,7				3		»
		»	236,0				4		»
218,9	2371	»	236,6	862	11,60		5		»
		»	204,8	1000					R
185,0	2003	»	168,2	1227	8,15	15	0	5^{22}	C
		»	168,8				1		»
		»	169,4				2		»
		»	169,8				3		»
		»	170,4				4		»
185,1	2004	»	170,9	1207	8,28		5		»
		r_2	315,2	2000					R
153,5	1662	»	367,0	1704	5,87	15	0	5^{44}	C
		»	368,1				1		»
		»	369,0				2		»
		»	370,0				3		»
		»	370,7				4		»
153,7	1664	»	371,4	1682	5,95		5		»
		»	314,8	2000					R
126,1	1365	»	279,9	2264	4,42	15	0	6^{06}	C
		»	280,4				1		»
		»	280,9				2		»
		»	281,5				3		»
		»	281,9				4		»
126,2	1366	»	282,5	2242	4,46		5		»
		»	213,8	3000					R
94,3	1021	»	202,5	3174	3,15	15	0	6^{28}	C
		»	202,8				1		»
		»	203,0				2		»
		»	203,3				3		»
		»	203,5				4		»
94,3	1021	»	203,7	3154	3,17		5		»
		r_1	392,1	4000					R
64,1	694	»	360,0	4386	2,280	15	0	6^{50}	C
		»	360,5				1		»
		»	361,0				2		»
		»	361,3				3		»
		»	361,8				4		»
64,1	694	»	362,1	4359	2,294		5		»
		»	318,1	5000					R
35,0	379	»	270,9	5922	1,689	15	0	7^{12}	C
		»	271,1				1		»

G_1	P	r	G_2	M	$L \cdot 10^4$	m_1	m_2	$Kl.$	C,R
		r_1	271,3				2		C
		»	271,4				3		»
		»	271,5				4		»
35,0	379	»	271,6	5906	1,693		5		»
		»	230,6	7000					R
0,0	1	»	190,1	8546	1,170	15	0	7^{35}	C
		»	189,9				1		»
		»	189,7				2		»
		»	189,6				3		»
		»	189,5				4		»
0,0	1	»	189,5	8573	1,166		5	7^{40}	»

$\alpha_1 = 230,6$.

För att ge en överblick över de sifferresultat, som erhållits vid de olika observationsserierna, anföras de värden på ledningsmotståndet, som av uppritade kurvor erhållits vid trycken 500, 1000, 1500 etc. atm. samt vid 1 atm. tryck. Värdena vid 0° temp. motsvara strömtiden 0, de vid rumstemp. strömtiden 1 min., utom för cell no. 2, där de motsvara strömtiden 0,5 min.

Beteckningar:

N = cellens nummer.
d = datum för undersökningen.
t = temperaturen.
R = rumstemp.
S = stigande tryck.
F = fallande tryck.

N	d	S / F	t	Ledningsmotstånd vid trycken						
				1	500	1000	1500	2000	2500	3000
1	4.2.07	S	R	1142	732	458	286	183	121	
»	»	F	»	1325	825	522	330	205	133	
»	14.3.07	S	0°	2731	1598	944	561	345	217	144
»	»	F	»	2924	1755	1035	633	390	243	156
»	15.3.07	S	»	2759	1640	980	591	364	229	150
»	»	F	»	3003	1789	1071	649	400	251	161
2	20.12.06	S	R	1256	772	470	292	188	128	90
»	»	F	»	1393	879	556	353	227	148	100

N	d	S / F	t	Ledningsmotstånd vid trycken						
				1	500	1000	1500	2000	2500	3000
2	21.12.06	*S*	»	1400	854	526	324	207	137	94
»	18.3.07	*S*	0°	4101	2480	1480	890	548	346	224
»	19.3.07	*S*	0°	4250	2650	1565	943	595	372	236
3	21.3.07	*S*	0°	3541	2125	1300	820	535	355	249
»	»	*F*	»	3856	2465	1553	977	620	400	267
»	22.3.07	*S*	»	3615	2208	1368	870	570	377	255
»	»	*F*	»	3882	2500	1575	998	636	411	273
4	15.2.07	*S*	*R*	1754	995	585	362	229	156	109
»	»	*F*	»	1586	1020	640	410	260	171	117
»	11.3.07	*S*	0°	5005	2920	1700	1015	622	392	254
»	»	*F*	»	4601	2770	1720	1037	648	410	262
»	12.3.07	*S*	»	4988	2990	1776	1060	648	407	260
»	»	*F*	»	4762	2900	1764	1075	668	422	269
5	18.2.07	*S*	*R*	2840	1660	1026	648	433	293	205
»	»	*F*	»	2845	1842	1163	744	483	323	219
»	19.2.07	*S*	»	3180	1980	1205	760	481	317	214
»	»	*F*	»	2790	1835	1163	744	488	325	219
»	26.3.07	*S*	0°	8069	4720	2780	1715	1067	690	463
»	»	*F*	»	8334	5200	3155	1945	1205	763	496
»	27.3.07	*S*	»	8308	4950	2960	1815	1126	723	475
»	»	*F*	»	8546	5280	3240	1990	1230	778	505
6	21.2.07	*S*	*R*	3116	1860	1175	800	562	402	
»	»	*F*	»	3296	2130	1395	916	618	424	
»	22.2.07	*S*	»	3265	2053	1304	847	570	394	290
»	»	*F*	»	3432	2290	1513	990	658	450	314
»	6.3.07	*S*	0°	8735	5180	3175	2016	1316	875	617
»	»	*F*	»	9810	6250	3880	2440	1545	990	667

Ledningsmotståndets känslighet för tryck är något större vid 0° temp. än vid rumstemp. De resultat, som erhållits ur de olika cellernas kurvor, skilja sig ej obetydligt från varandra. Ledningsförmågan vid 3000 atm. tryck är vid 0° temp. lägst 14, högst 20 och i medeltal 17, vid rumstemp. lägst 11, högst 15 och i medeltal 13 gånger större än vid 1 atm. tryck.

Motståndet kan uttryckas som funktion av trycket med t. ex. följande ekv.

$$w = w_0 \cdot (1 - \alpha P + \beta P^2) \cdot e^{-CP}$$

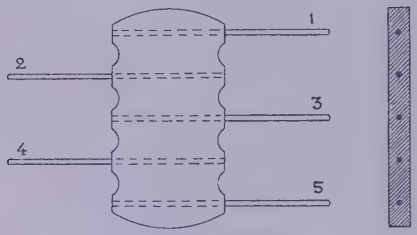
där α, β och C äro positiva konstanter, som dock givetvis bli rätt olika för olika celler och för olika observationsserier. Motståndskurvan

för t. ex. cell no. 4 den 12 mars 1907 vid stigande tryck, 0° temp., kan uttryckas med värdena $\alpha = 0{,}000314$; $\beta = 0{,}0000000435$ och $C = 0{,}000718$. Värdena på C för kurvorna vid 0° temp. och stigande tryck variera mellan $0{,}00066$ och $0{,}00098$ med medelvärdet $0{,}00082$.

Att den nu beskrivna, av trycket orsakade minskningen i svavelsilvercellernas elektriska ledningsmotstånd är en företeelse i själva svavelsilvret och icke i beröringsytan mellan detta och platinatrådarna, har jag med följande experiment velat påvisa.

En svavelsilvercell, modell B, vars utseende framgår av fig. 11, tillverkades på det sätt, att 5 parallella platinatrådar stuckos horisontellt tvärs igenom en vertikal kritdegel av samma form, som använts till övriga celler, och svavelsilver smältes kring dem på samma sätt som eljest. Av den cylindriska kroppen bortfilades sidopartierna, så att cellen fick form av en platt skiva.

Fig. 11.



Ag_2S-cell, mod. B.
2 : 1.

På samma sätt som för övriga celler bestämdes ledningsmotståndet mellan de olika platinatrådarna, numrerade enligt fig. 11, och så, att strömmen städse gick i samma riktning genom cellen (från lägre till högre nummer på trådarna). Om därvid motståndet mellan två icke närbelägna trådar är lika med summan av motstånden mellan dem och de mellanliggande, tagna två och två närbelägna, så kunna övergångsmotstånden mellan platinatrådarna och svavelsilvret försummas. Mindre avvikelser kunna förklaras, dels genom cellens form, som utvidgar sig något vid trådarna i ena projektionen, dels genom det utrymme, trådarna själva upptaga, och dels slutligen genom trådarnas cylindriska form, vilka omständigheter göra, att strömkurvorna mellan två icke närbelägna trådar ej kunna bli exakt de samma som strömkurvorna mellan dem och de mellanliggande, tagna två och två närbelägna. Rumstemperaturen steg även

något under försöket. Cellen befann sig under försöket på en glasskiva i en trädosa och var omgiven av luften.

Följande sammanfattning av sifferresultaten må anföras:

Trådarnas nummer	Experimentellt erhållna motstånd vid strömtiderna		Genom addition vid strömtiderna		Differenser i ohm	Differenser i %
	0 min.	5 min.	0 min.	5 min.		
1—2	1122	1141				
2—3	1530	1548				
3—4	1826	1839				
4—5	1201	1209				
1—3	2538	2598	2652	2689	102	4,0
1—4	4380	4438	4478	4528	94	2,1
1—5	5504	5548	5679	5737	182	3,3
2—4	3212	3249	3356	3387	141	4,4
2—5	4459	4475	4557	4596	110	2,5
3—5	2873	2908	3027	3048	147	5,1

Differenserna äro angivna med medelvärdena för resp. 0 och 5 min. strömtid.